ZUM

STUDIUM DER KETONE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

WALTER C. CLAIRMONT.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1894.

ZUM

STUDIUM DER KETONE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

WALTER C. CLAIRMONT.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0064

Die vorliegenden Untersuchungen wurden während des Winter-Semesters 1893/1894 und des Sommersemesters 1894 auf Anregung und unter Leitung des Herren Professor Dr. E. Nölting an der Chemieschule in Mülhausen i. E. ausgeführt.

Ich bitte meinen hochverehrten Lehrer an dieser Stelle, für das warme Interesse, welches er dieser Arbeit und mir selbst stets entgegenbrachte, meinen aufrichtigen, herzlichsten Dank entgegenzunehmen.

Zum Studium der Ketone.

Allgemeines.

Der von Philips Taylor bei der trockenen Destillation des Holzes entdeckte Holzgeist und die durch Destillation der essigsauren Salze erhaltene Flüssigkeit waren früh Gegenstand chemischer Forschung.

Letztere belegte Derosne[1]) mit dem Namen »éther pyroacétique«, welchen Chenevix[2]) in das vorsichtigere »esprit pyroacétique« — Essiggeist — abänderte. Als solchen Essiggeist sah Colin[3]) den Taylor'schen Holzgeist an.

Reichenbach[4]) bezeichnete das Destillationsproduct verschiedener organischer Substanzen als Mesit, hielt dasselbe für identisch mit Chenevix's Essiggeist und betrachtete es als wesentlichen Bestandteil des Holzgeistes.

Es war Liebig[5]) vorbehalten, die falschen diesbezüglichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen[6]), in welchen der Essiggeist als eine an der Luft äusserst zersetzliche Flüssigkeit geschildert wird, zu widerlegen, das Aceton durch Destillation des Bleiacetates zu isolieren und gleichzeitig mit Dumas[7]) richtige Analysen desselben zu liefern.

[1]) Ann. de chim. LXII—267. [2]) Ebenda LXIX—5. [3]) Ann. de chim. et de phys. XII. 206. [4]) Schweigers Journ. 69—241. [5]) Ann. 1—223. [6]) Matteuci, Ann. de chim. et de phys. XLVI -429. [7]) Ann. de chim. et de phys. XLIX—208.

Gmelin[1]) wies später Aceton im Holzgeist nach.

Waren so Zusammensetzung, Entstehung und Eigenschaften des Typus aller Ketone klargelegt, so konnte man sich doch noch lange nicht über dessen Konstitution einigen. Während, wie schon erwähnt, Derosne das Aceton als Aether ansah, hielt es Kane[2]) infolge einiger angeblich entdeckter Analogien für einen Alkohol und nannte es Mesitalkohol. Löwig und Wiedmann[3]) wollten es als Oxyd des Kohlenwasserstoffes $C_3 H_6$ aufgefasst wissen.

Inzwischen stellten Chancel[4]) das Butyron und Benzophenon, Morley[5]) das Propion durch Destillation der entsprechenden Salze dar; es war hiemit der Beginn einer neuen Reihe homologer Körper gelegt. Die mannigfache Verwandtschaft derselben mit den Aldehyden, insbesondere deren Verhalten gegen Natriumbisulfit und Natrium[6]) veranlassten Chancel[7]) und Städler[8]) zuerst, in den Ketonen Aether der Aldehyde zu erblicken.

Die zuerst von Williamson[9]) durch Destillation verschiedener Calciumsalze dargestellten gemischten Ketone waren für diese Auffassung eine Stütze.

In all diesen grundlegenden Arbeiten stand zur Gewinnung der Ketone einzig und allein die Methode der fettsauren Salzdestillation zu Gebote. So alt dieselbe auch sein mag — Coutoureaux spricht bereits 1754 von ihr — so arm ist die Litteratur an Daten über dieselbe. An Stelle des ursprünglich verwendeten Bleis trat bald das Calcium, Krafft[10]) und Kolbe[11]) halten die Bariumsalze für bedeutend vortheilhafter, da dieselben leichter schmelzen, und die zu grosse Tendenz der Calciumsalze zur Bildung von kohlensaurem Kalk die Ausbeuten zu sehr beeinträchtigen sollen. —

Diese letzteren sind übrigens in allen Fällen recht dürftige zu nennen, eine einzige Ausnahme macht die von Sidney

[1]) Ann. 25—47. [2]) Journ. f. pract. Chemie XV—129. [3]) Ebenda XXI—64. [4]) Ann. de chim. et phys. 3 ser. XI—146. [5]) Ann. 72—279. [6]) Friedel Ann. 124—326. [7]) Jour. de Pharm. [3] XIII—468. [8]) Ann. 111—277. [9]) Ann. 81—86. [10]) Ber. 16—1717. [11]) Lehrbuch org. Chem. Bd. I—849.

Young [1]) im Kohlensäurestrome und unter gewöhnlichem Drucke ausgeführte Destillation des Phenylessigsauren Calciumsalzes, welches 52 Prozent der theoretischen Menge an Dibenzylketon ergab. Zur Erklärung der Synthese nimmt Städel[2]) die intermediäre Abspaltung von Calciumhydroxyd an, welches die gleichzeitig gebildete Ketocarbonsäure und nebenbei auch etwas Ausgangsproduct verseift.

Eine Idee Chiozza's[3]), welcher die heftige Einwirkung von Benzoylchlorid auf Wasserstoffkupfer beobachtete und daraus bereits auf einen neuen Weg der Ketondarstellung schloss, wurde im Jahre 1861 ganz unabhängig von Freund[4]) in der Absicht ergriffen, einen Beweis für die Chancel-Gerhardt'sche Ansicht über die Constitution der Ketone zu erbringen. Er stellte aus Frankland und Duppa'schem Zinkmethyl und Acetylchlorid Aceton und in analoger Weise das Aethylphenylketon dar, jedoch waren in beiden Fällen die Ausbeuten gering und sekundäre Prozesse überwogen. Kalle[5]), welcher gleichzeitig diese Synthese verfolgte, arbeitete in ätherischer Lösung des Zinkalkyls mit besseren Ausbeuten. —

Auf rein aromatische Ketone wurde Freund's Synthese von Otto[6]) angewendet und die Zinkverbindungen natürlich durch Quecksilberalkyle ersetzt. Die Reaktion verlief aber nur im geschlossenen Rohr. — Statt des fertigen Zinkalkyls und Säurechlorides kann man nach Saytzeff's[7]) Vorschlag das entsprechende Säureanhydrid auf ein Gemisch von Jodalkyl und Zinknatrium wirken lassen. Die Abänderung ergab aber keine nennenswerthen, besseren Resultate, man ist nur des lästigen Arbeitens mit den Zinkalkylen enthoben.

Die Litteratur weist immerhin in einzelnen Fällen recht gute Ausbeuten bei Anwendung dieser Synthese auf. So im Falle der Darstellung des Acetons[8]) 80 % der theoretisch zu erwartenden Menge.

Die Freund'sche Synthese führte Becchi[9]) auf eine Modification der Würtz-Fittig'schen, indem er in die ätherische

[1]) Journ. of chem. soc. 59—621. [2]) Ber. 6—179. [3]) Ann. 85–203. [4]) Ann. 118–20. [5]) Ann. 119–165. [6]) Ber. 3–197. [7]) Jahresber. über Fortsch. der Ch. 1870—618. [8]) Pawlow Jahresb. für Fortschr. der Ch. 1877—868. [9]) Ber. 12—463.

Lösung von Aethyljodid und Benzoylchlorid zwei Moleküle metallischen Natriums eintrug; es entstand unter heftiger Reaktion das Keton.

Es scheint aber weder diese Methode, noch die Ersetzung des Natriums durch andere Metalle weiter verfolgt worden zu sein. —

Viel eingehender wurde die Anwendung der Zinke'schen Synthese für Ketone studiert. Zinke[1]) selbst erhielt zwar aus Benzol oder Toluol und Benzoylchlorid recht schlechte Ausbeuten, Grucarevics und Merz[2]) aber erzielten im Falle des Naphtalins eine äusserst glatte Bildung von 70 % der theoretischen Menge an Keton, zur Hälfte α und zur Hälfte β Derivat. Das Zink liess sich nur unvortheilhaft durch Eisen ersetzen, die Reaktion war eine merklich mattere, und trat bei Abwesenheit jeglichen Condensationsmittels gar nicht ein.

An stichhaltiger, theoretischer Erklärung für diese Wirkung des Zinks fehlt es uns. Grucarevics und Merz beobachteten jedoch, dass eine bei Abwesenheit jeglichen Condensationsmittels stattfindende Ketonbildung beobachtet werden konnte, wenn das angewendete Säurechlorid Phosphoroxychlorid und Benzoësäure gleichzeitig enthielt, oder wenn Benzoësäure und Phosphorpeutachlorid zugesetzt wurden. Es scheint demnach die Entwicklung von Salzsäure den Prozess anzuregen, und das Zink in diesem Sinne zu wirken.

Im Falle des Toluols gieng der Ketonrest in para Stellung zur Methylgruppe, Versuche zur Darstellung von fett-aromatischen Ketonen schlugen fehl; bei 200° entstand zwar eine Wechselwirkung zwischen dem mit Zinkstaub versetzten Gemische von Acetylchlorid und Naphtalin, aber die Isolierung des Acetonaphtons gelang nicht. —

Die Chancel'sche Auffassung der Ketone legte es nahe, die Darstellungsweisen der organischen Säuren auf Ketone zu übertragen. Den ersten derartigen Versuch unternahm Wanklyn[3]), indem er Kohlenoxydgas in das aequivalente Gemenge von Zinkaethyl und Natrium leitete, er erhielt Spuren von Propion.

[1]) Ber. 6-137. [2]) Ber. 6-1238. [3]) Ann. 140-211.

Im Jahre 1880 nahm Geuther[1]) die Berthelot'sche Synthese der Ameisensäure wieder auf, um auf diesem Wege, wie schon Berthelot es erfolglos versuchte, zu höher molekularen Säuren zu gelangen. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethylat und Aethylat constatierte er die Bildung der Säuren, Einleiten von Kohlenoxyd in eine alkalische Lösung der Natriumamylat ergab jedoch ein Öl, welches der Verfasser als Butyl- oder Amylvaleron — welches, liess die Analyse nicht mehr entscheiden — auffasste, entstanden durch Wechselwirkung zwischen butyliertem, valeriansaurem Natrium, das sich aus zwei Molekülen valeriansaurem Natrium unter Abspaltung von Natriumformiat gebildet hätte, und einem dritten Molekül valeriansaurem Natrium. —

Analog meint Geuther Propyldiaethylketon isoliert zu haben. Die experimentellen Schwierigkeiten gestatteten ihm aber nicht, für seine theoretischen Speculationen exacte Belege zu liefern.

Weitere Untersuchungen über die Neigung des zweiwerthigen Kohlenstoffs, beiderseits Alkyle zu addieren, liegen nicht vor. —

Erfolgreicher übertrugen Kollarits und Merz[2]) das Vermögen der Aldehyde und Ketone, Condensationsproducte zu liefern, auf die Säuren. Sie arbeiteten in der Behandlung von aromatischen Säuren und Kohlenwasserstoffen mit wasserentziehenden Mitteln eine Ketonsynthese aus, welche Nencki und dessen Schüler vervollständigten. --

Kollarits und Merz verwendeten ursprünglich Phosphorpentoxyd als Condensationsmittel, später lieferte ihnen Metaphosphorsäure die gleichen Dienste. Toluol ergab bessere Ausbeuten, als Benzol. —

Die Nachtheile ihres Verfahrens, dass Druck und eine Temperatur von circa 200° angewendet werden muss, und dasselbe für conjugierte Ketone versagt, werden durch Ersetzung der Kohlenwasserstoffe durch Phenole gänzlich beseitigt. Nencki stellte so die gemischten Oxyketone der nie-

[1]) Ann. 202–288. [2]) Ber. 5—447 und 6—538.

dereren Fettsäuren — mit Ausnahme der Ameisensäure, welche naturgemäss Aurine liefert — dar. —

Auch chlorierte Fettsäuren wurden in das Bereich der Untersuchungen gezogen, und liefert Brenzcatechin nach Dzierzgowski[1]) mit Monochloressigsäure das Chlorketon mit 80 % der theoretischen Ausbeute; Hydrochinon und Guajacol hingegen Halogenacetylderivate. —

Auf Amine wurde diese Condensation bereits früher[2]) unter Benützung des von Kollarits und Merz vorgeschlagenen Phosphorpentoxyd angewendet. Es sei hier auch erwähnt, dass Stanley Kipping[3]) durch Erhitzen der Oenanthylsäure allein mit Phosphorpentoxyd Oenanthon darstellte. —

Die Kollarits und Merz'sche Synthese veranlasste Engler und Leist[4]) Aldehyde und Alkohole mit Zinkchlorid zu condensieren. Benzaldehyd und Methylalkohol ergab minimale Mengen Acetophenons; auch ein Vorschlag Butlerow's, die Natriumverbindung eines Aldehydes mit Halogenalkylen im Rohre zu erhitzen, ist problematisch, denn 100 gr. Zimmtaldehyd lieferten mit der entsprechenden Menge Methyljodid fünf Gramm Keton. —

Wenn die oben angedeutete Geuther'sche Bildungsweise von Ketonen ohne Interesse blieb, so leistete derselbe doch in anderer Richtung einen werthvollen Beitrag zum Capitel der Ketonsynthese. Er war es, welcher zuerst[5]) auf die Spaltung der Acetessigsäure — seiner Aethyldiacetsäure — hinwies, welche er durch Kochen mit Säuren oder Alkalien erzielte. — Die eingehenden Arbeiten Wislicenus erhellten den Mechanismus der Spaltung[6]) zu Keton oder Säure. —

Mit einer ebenfalls auf Spaltung beruhenden, bis jetzt allerdings nur für aromatische Radicale erprobten Synthese machte uns Wallach[7]) bekannt. - Werden nämlich Substitutionsproducte des Chlorals der allgemeinen Formel $C\,Cl_3\,CH\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}$ wobei R und R^1 aromatische Radicale bedeuten, in die un-

[1]) Journ. russ. phys. und chem. Ges. 1893 [1] 154. [2]) Fischer Ber. 10—958. [3]) Journ. of chem. soc. 57—532. [4]) Ber. 6—257. [5]) Jahresb. f. Chem. 1863—323. [6]) Ann. 186 -161, 190—276. [7]) Ann. 271 - 1.

gesättigte Aethylenverbindung übergeführt, so spaltet diese bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure das entsprechende Dinitroketon ab. — Das eingeführte Radical scheint jedenfalls einen noch unaufgeklärten Einfluss zu üben, denn während Toluol gute Resultate ergab, war die Ausbeute mit Benzol schlecht und bei para-Xylol versagte die Wirkung der Salpetersäure gänzlich.

Die Bedeutung aller hier im genetischen Zusammenhange aufgeführten Ketonsynthesen verschwindet gegenüber dem Behelf, welcher uns in der condensierenden Wirkung des Aluminiumchlorides an die Hand gegeben wurde. Erst durch Friedel und Crafts Synthese wurden die Errungenschaften der Calciumsalzdestillationen zur heutigen Kenntnis der Ketone ausgebaut.

Es waren die Entdecker der Reaction selbst, welche dieselbe zuerst[1]) auch auf Ketone prüften und vom Säurechlorid oder Phosgen ausgehend eine Reihe Synthesen beschrieben. Trotz der vielfältigen Anwendung, welche das Aluminiumchlorid seitdem gefunden hat, ist dessen Rolle und Verhalten noch nicht genügend aufgeklärt und der Verlauf der Reaction in jedem einzelnen Falle vollständig von den verwendeten Componenten und oft auch von der Beschaffenheit des Aluminiumchlorides[2]) abhängig.

Die Ketonsynthese ist von weniger secundären Prozessen begleitet, als dies bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist, da der Eingang in die para Stellung zu einem Alkyl ganz entschieden bevorzugt ist und Wanderungen der Alkylreste nicht in dem Maasse einzutreten scheinen; immerhin jedoch sind die Ausbeuten nicht besser, bei Anwendung fettsaurer Chloride sogar bedeutend schwächer — im Maximum 48 Prozent der theoretisch zu erwartenden Menge, was wohl auf die leichte Zersetzlichkeit der Säurechloride zurückzuführen ist. — Mit aromatischen Chloriden erzielte Elbs[3]) bis zu 90 und 95 Prozent der theoretischen Menge an Keton als

[1]) Ann. de chim. et de phys. 6—1—506. [2]) Stockhauser und Gattermann. Ber. 25—3521. [3]) Journ. f. pract. Chem. 35—466, Ber. 19—1965.

Ausbeute. — Die von Anschütz[1]) vorgeschlagene Verwendung des Schwefelkohlenstoffes als Verdünnungsmittel verbessert die Ausbeuten in den meisten Fällen erheblich. Im Falle des Phosgen blieb zwar der Prozess theilweise bei intermediär gebildetem Säurechlorid stehen, immerhin stellten Friedel und Crafts Benzophenon und Diparatolylketon so mit gutem Erfolge dar. —

Wie sehr das Säureradical die para Stellung zum Alkyl des Kohlenwasserstoffes bevorzugt, beweisen Elbs[2]) Arbeiten mit meta und para Xylol. — Während das erstere beim Einleiten von Phosgen fast 80 % der theoretischen Menge an Dimetaxylylketon lieferte, wurde mit para Xylol unter den gleichen Bedingungen fast nichts, bei Anwendung von Druck 50—60 % des betreffenden Ketons gewonnen. Dem entsprechen auch Claus geringe Ausbeuten an sym. Durylmethylketon[3]) $(CH_3)_4\,C_6\,H\,COCH_3$ gegenüber 65 % an Keton[4]) aus Hemi-
1-2-4-5 3
mellithol und Acetylchlorid $(CH_3)_4\,C_6\,H\,(COCH_3)$. — Aller-
1-2-3-4 5
dings ergaben andererseits para Xylol[5]) mit Acetylchlorid[5]) sogar bessere, mit Benzoylchlorid[6]) nur unbedeutend schwächere Ausbeuten, als ortho Xylol[7]) und meta Xylol[8]); und auch im Falle des Cymols[9]) konnte kein wesentlicher Ausfall beobachet werden. —

Wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn zwei verschiedene Alkylreste am Benzolring hängen, und ob da das leichtere oder schwerere orientierend wirkt, ist zur Stunde nicht aufgeklärt, da sowohl Claus'[10]) als auch die nachstehend beschriebenen Versuche fehlschlugen. —

Ein zweites Säureradical wird im Gegensatz zum Aufbau der Kohlenwasserstoffe schwer oder gar nicht in denselben

[1]) Ber. 12-167. [2]) Journ. f. pract. Chem. 41-142. [3]) Ber. 20-3098. [4]) Journ. f. pract. Chem. 38—231. [5]) Claus Wallner. Ber. 18—1856. [6]) Elbs Journ. f. pract Chem. 35-472. [7]) Elbs ebenda, Claus Claussen Ber. 19-232. [8]) Elbs Journ. f. pract. Chem. 35—472, Claus Gärtner Ber. 19—232. [9]) Claus Cropp ebenda. [10]) Journ. f. pract. Chem. 45—378.

Kern aufgenommen; nur Friedel und Crafts[1]), welche bei Benzoylierung des sym. Durols ein Durendibenzoyl isolierten, das sie auch aus Monobenzoyldurol durch weiteres Behandeln mit Benzoylchlorid und Chloraluminium erhielten, und Louise[2]) mit seiner beobachteten Bildung von Mesityldiphenylketon und Triphenylketon: $C_6H\,(CH)_3\,(CO\,C_6H_5)_2$ beim Erhitzen der
1–3–5 2–4–(6)
Componenten mit Aluminiumchlorid auf 150–160° berichten Ausnahmen. — Die Gewinnung eines Diacetylbenzols aus Acetophenon wollte nicht gelingen. —

Es ist merkwürdig, dass Chloracetylchlorid mit Benzol Chloracetophenon gab, in welchem das zweite Chloratom nicht ersetzbar war, während doch Aethylenchlorid und noch besser Aethylenbromid[3]) sich glatt zu Diphenylaethanderivaten condensieren liessen, und Trichloressigsäure[4]) wenn auch geringe Mengen Triphenylessigsäure gab.

Hingegen zeigen die Versuche Friedel und Crafts[5]) mit Phtalylchlorid, welche später auch auf Iso- und Terephtalylchlorid[6]) und auf Succinylchlorid[7]) ausgedehnt wurden, die Bildung von Diketonen neben wenig secundären Producten.

Für die Bildung von o. & m. substituierten Ketonen lässt uns das Aluminiumchlorid aus oben erwähntem Grunde der Bevorzugung der para Stellung leider in Stich Dasselbe gilt für viele Kohlenwasserstoffderivate, denn die Isolierung des Ketons scheitert an den je nach der Natur des im Kern eingeführten Radicals mehr oder weniger vorwaltenden Nebenreactionen. Aetherificierte Oxyketone erhielt Krafft[8]) aus Anisol oder Phenetol und Palmitylchlorid mit 50prozentiger, Gattermann[9]) mit Acetylchlorid sogar mit fast quantitativer Ausbeute. — Diese günstigen Resultate haben zweifelsohne in dem neutralen Charakter der alkylierten Hydroxylgruppe ihren Grund, denn bei Anwendung der freien Phenole vereiteln secundäre Prozesse die Isolierung. —

[1]) Jahresb. Fortschr. der Chem. 1879—372. [2]) Ber. 17 — Ref. 109. [3]) Anschütz Ann. 235–154. [4]) Elbs und Tölle Journ. pract. Chem. 32–624. [5]) a. a. O. [6]) Nölting und Cohn Ber. 19–146. [7]) Claus Ber. 20—1373. [8]) Ber. 21 2269. [9]) Ber. 22—1129

Über die Stellungnahme eines Säureradicales im Falle eines Homologen obiger, genannten Aether liegen keine Angaben vor. — Wie unberechenbar aber der Einfluss des Chloraluminiums ist, beweist ein für Halogenderivate gelieferter Beitrag Claus'[1]). — Metahalogenisiertes Toluol liess sich recht gut der Friedel und Craft'schen Reaction unterziehen mit einem Ergebnis von 70 % der theoretischen Menge an Keton, ortho Chlortoluol ergab allerdings nur 20 %, im Falle des o-Bromtoluols 30 % an Keton, immer aber gieng die Ketongruppe in para Stellung zum Halogen, wie der Verfasser durch Oxydation des entstandenen Ketons nachwies. — Para Chlor- oder Bromtoluol zeigte mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid nur in der Wärme eine Reaction, dann aber unter Bildung von 50 % der theoretischen Menge an Keton. Claus vermuthet in diesem Falle die Carbonylgruppe in ortho zum Halogen. —

Der ungünstige Verlauf mit freien Phenolen findet im Falle der Säuren natürlich verstärkten Ausdruck, doch bietet hier das Anhydrid einen Ausweg. Friedel und Crafts beobachteten bereits die Bildung von Benzoylbenzolsäure aus Phtalsäureanhydrid und Benzol, später[2]) wurde das gleiche Verhalten für viele ortho-Säureanhydride nachgewiesen.

Über die naheliegende Übertragung der Gattermann'schen Arbeiten auf ätherificierte Carbonsäuren liegen, soweit mir die Litteratur bekannt, keine Angaben vor. — Die Einführung des Butylrestes in Benzoësäureaethylester und den Methyläther des Benzylalkohols gelingt nicht[3]). Versuche mit Säurechloriden sind nicht gemacht worden. —

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass es an Versuchen nicht fehlte, Ersatzmittel für das Aluminiumchlorid zu finden. Ausser der bereits angeführten Zincke'schen Synthese berichtete Döbner[4]) schon ein Jahr vor Friedel und Crafts Veröffentlichungen über die Salzsäure abspaltende Wirkung des

[1]) Journ. für pract. Chem. 43—355. [2]) Pechmann Ber. 15—885. [3]) Unveröffentlichte Versuche von Nölting mit Dreyfuss und Feurer. [4]) Ber. 10—1968.

Zinkchlorides. Er wollte die Kollarits und Merz'sche Synthese auf substituierte Kohlenwasserstoffe übertragen und ersetzte hiebei den Zinkstaub durch Chlorzink. Dasselbe lässt sich namentlich im Falle der freien Phenole, Amine und Säuren[1]) mit Vortheil statt Aluminiumchlorid verwenden. -

Hammonet[2]) beobachtete, dass Eisenchlorid auf Säurechloride ziemlich energisch einwirke und erzielte je nach der Zersetzung des Reactionsproductes mit Wasser oder Alkohol Ketone oder Ketonsäureester mit schlechter Ausbeute. Er erklärt dies durch die bereits von Combes[3]) gelegentlich seiner Versuche über das Acetylaceton ausgesprochene Vermuthung der Bildung einer intermediären Doppelverbindung des condensierenden Mittels mit dem Säurechlorid.

[1]) Ann. 210—249. [2]) Bull. soc. chim. L - 355 und [3]—2—334. [3]) Compt. rend. 103—814 und 104—855.

Specieller Theil.

A. Theoretisches.

In der vorliegenden Arbeit studierte ich einige Ketone und zwar Normalpropylparatolylketon, Isopropylparatolylketon, Isobutyltolylketon in allen drei isomeren Modificationen, Aethyltertiärbutylparatolylketon und Phenylparabutyltolylketon, sowie verschiedene deren Derivate. —

Unter den letzteren beschäftigten mich vornehmlich die Nitrokörper, denn nach Baur's[1]) Arbeiten über nitrierte Butyltoluole und Butylxylole war es von Interesse, zu erfahren, ob und welche Ketone beim Nitrieren Moschusgeruch beobachten liessen. Es sei jetzt schon erwähnt, dass die Nitrokörper, soweit dieselben isoliert wurden, weisse bis blassgelbe Körper sind, die in reinem Zustand nicht die entfernteste Spur eines Geruches entdecken liessen.

Von der Absicht, einen rationellen Weg der Reduction der Ketone zu Kohlenwasserstoffen auszuarbeiten, musste abgesehen werden, da alle diesbezüglichen Versuche höher molekulare Condensationsproducte ergaben. — Die von Claus und Eller[2]) mitgetheilte Vorschrift liefert ausserordentlich schlechte Ausbeuten. —

[1]) Ber. 24—2832 und Ber. 27—1606 und 1610. [2]) Journ. für pract. Chem. 45—380.

Für die Darstellung der Ketone wurde, soweit es para Derivate betraf, die Friedel und Craft'sche Reaction benutzt. Ich erzielte bei Beobachtung der von Claus[1]) für fettaromatische und von Elbs[2]) für reinaromatische Ketone gegebenen Angaben verhältnissmässig günstige Ausbeuten. Dass der Ketonrest in allen Fällen in die para Stellung zum Alkyl tritt, wie es ausser Claus in seinen umfassenden Arbeiten auch Buchka und Irish[3]) durch gemässigte Oxydation des Acetophenons und Methyltolylketons mit Ferricyankalium bewiesen, fand ich durch die sehr glatt verlaufende Oxydation der Ketone mit NO_3H vom spec. Gew. 1,37 und die Analyse der im Falle des Isobutylparatolylketons gebildeten para-Toluylsäure bestätigt.

Leider gelang es mir nicht, einen Constitutionsbeweis für die butylierten Tolylketone zu erbringen. So leicht die Ketonderivate des Toluols durch Salpetersäure zur betreffenden Toluylsäure oxydiert werden, um so zäher und widerstandsfähiger sind dieselben, sobald im Benzolkern eine Butylgruppe eingeführt erscheint. Dies gilt jedoch nicht nur für die Butylgruppe, sondern, soweit die Claus'schen Arbeiten schliessen lassen, für jegliches Keton der allgemeinen Formel:

$$C_6H_3 \begin{matrix} R \\ \leftarrow COR_2 \\ R_1 \end{matrix}$$

worin R und R_1 verschieden schwere Alkylreste bedeuten. Salpetersäure lieferte mir in allen Graden der Concentration Nitroderivate.

Die Reactionsfähigkeit und Beständigkeit der conjugierten Ketone nimmt entschieden mit der Länge des an die Carbonylgruppe gefügten fetten Restes ab, verschiedene Reactionen des Acetophenons wurden auf Propylparatolylketon mit negativem Resultate übertragen, Isobutylparatolylketon konnte trotz wiederholter Destillation im Vacuum nicht farblos erhalten werden.

Empfindlichkeit gegen Salpetersäure macht die Einführung einer Nitrogruppe nicht leicht. Ich fand in der 100pro-

[1]) Ber. 18–1856. [2]) Journ. für pract. Chem. 35–465. [3]) Ber. 20–1762.

zentigen Salpetersäure das geeignetste Mittel. Die para substituierten Ketone des Toluols nehmen in allen Fällen — selbst bei vorsichtiger Anwendung eines Salpeter-Schwefelsäure-Gemisches — nur eine Nitrogruppe auf; dieselbe geht in ortho Stellung zum Methylrest, denn die Oxydation des Nitroketons mit Salpetersäure ergab die zuerst von Ahrens (Zeitschrift für Chemie 1869—102) dargestellte o Nitro p. Toluylsäure

$$C_6H_3\begin{cases} COOH & (^1 \\ NO_2 & (^3 \\ CH_3 & (^4 \end{cases}$$

vom Schmelzpunkt 189°—190°. —

Butyliertes Keton ergab unter den gleichen Bedingungen den Eintritt von zwei Nitrogruppen, über deren Stellung sich wohl nichts Bestimmtes sagen lässt, Phenyl p. butyltolylketon endlich liess durch Behandlung mit Salpetersäure allein kein Nitroderivat isolieren, wohl aber nach vorsichtigem Erwärmen mit einem kräftigen Nitriergemisch. —

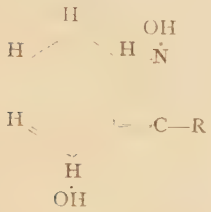
Meine Untersuchungen über die Oxime der in Arbeit genommenen Ketone scheinen Claus' Behauptung, bei fettaromatischen Ketonen gäbe es keine Stereoisomerie, zu rechtfertigen. Obwohl ich die Oxime als nur schwer krystallisierende Öle erhielt und in einem Falle sogar verschiedene Krystallaggregate und Schmelzpunkte eines isomeren Körpers constatieren konnte, so gelang mir die Isolierung einer stereoisomeren Form doch nicht und konnte ich auch durch die mit dem öligen Oxim direkt vorgenommene Beckmann'sche Umlagerung nie das Auftreten eines fetten Säureamides constatieren. Minuni[1]) erklärt diese Thatsache, welche auch mit der Beständigkeit der fettaromatischen Ketonoxime in Einklang steht, in der Annahme einer Bindung des Oximstickstoffes mit dem zum fetten Rest in ortho-Stellung stehenden Kohlenstoffatom des Benzolringes. Claus[2]) ändert diese Auffassung in Folge der Thatsache, dass das durch Umlagerung erhaltene Amid den Stickstoff stets an das mit dem Carbonylrest verbunden gewesenen Kohlenstoffatom gebunden zeigt, dahin ab,

[1]) Gazz Chim. Ital. 21 - 113. [2]) Journ. pract. Chem 45—386.

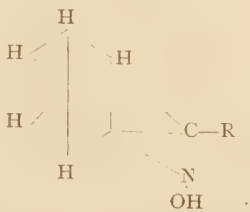
dass nicht der in ortho-Stellung befindliche, sondern der an den oximierten Rest gebundene Kohlenstoff selbst mit dem Stickstoff verknüpft ist.

Graphisch wäre dies beistehend auszudrücken:

Minuni:



Claus:



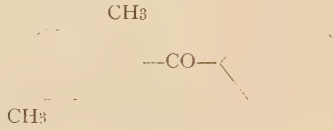
Diese Annahme würde jedenfalls das Auftreten nur eines Umlagerungsproductes gut erklären; es wäre aber wohl noch der Nachweis zu erbringen, dass beiderseits in ortho substituierte Ketone keine Oxime zu bilden im Stande seien. —

Auch das Verhalten der nachstehend beschriebenen Ketone mit einer Methylengruppe in α Stellung zur Carbonylgruppe gegenüber der Claisen und Manasse'schen Isonitrosoreaction prüfte ich. — Zwei Tolylketone — das Propyl und Butyl p. tolylketon — zeigten nach vierundzwanzigstündigem Stehen die Ausscheidung eines weissen Körpers, welcher sich aber nicht als Isonitrosoderivat, sondern als p. Toluylsäure erwies; im Falle des butylierten Aethyl p. tolylketon konnte ich aus der alkoholischen Lösung durch Verdünnen mit Wasser ein Isonitrosoderivat abscheiden. —

Ausser den para substituierten Ketonen stellte ich die ortho und meta Modification des Valeryltoluols dar. — Ich bediente mich hiezu der Destillation der Calciumsalze. Die Bariumsalze erscheinen weniger geeignet. — Die Ausbeute war eine derart schlechte, dass die Bildung des Ketons eigentlich nur eine Nebenreaction zu nennen ist. — Da ausserdem meta-Toluylsäure schwer beschaffbar, so musste ich wegen Mangels an Substanz auf die vollkommen reine Isolierung des meta Ketons verzichten, immerhin liessen Siedepunkt und Analyse auf deren Gegenwart schliessen. —

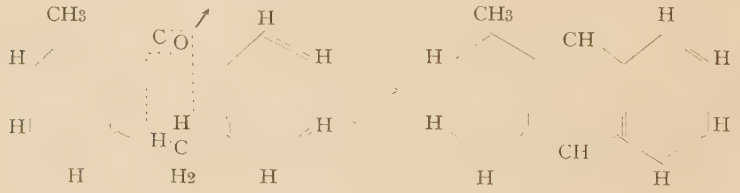
Die ortho-Toluylsäure als Calciumsalz für sich allein der trockenen Destillation unterworfen, ergab ein Anthracenderivat.

Derartige weitere Condensationen des Ketons unter dem Einflusse bedeutender Hitze wurden schon anderweitig beobachtet. Ador und Rilliet[1]) gewannen aus o.-Tolylphenylketon nach achttägigem Erhitzen zum Sieden Anthracen, und Elbs und Larsen[2]) beschrieben ein β Methylanthracen, welches sie durch anhaltendes Kochen von p. Xylylorthophenylketon



erhielten.

Der Mechanismus dieser Reaction ist allerdings nicht recht einzusehen. — Es müssten die beiden in ortho Stellung zur Ketogruppe befindlichen Wasserstoffatome, einerseits des Kernes, andererseits der Methylgruppe mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe als Wasser abgehen, und gleichzeitig ein Wasserstoffatom der nun bleibenden Methylengruppe zum anderen mittelständigen Kohlenstoffatom wandern.



Thatsächlich bemerkte ich auch im Halse der Vorlage niedergeschlagene Wassertröpfchen, obwohl die der Destillation unterworfenen Calciumsalze zuerst scharf getrocknet wurden. —

[1]) Ber. 12—2298. [2]) Ber. 17—2848.

B. Experimenteller Theil.

CH_3

$CO.CH_2.CH_2.CH_3$

Normalpropyl-p. tolylketon. Normalbutyryltoluol.

Zur Darstellung dieses und aller anderen Tolylketone bediente ich mich eines mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Thiotolenreaction ausgeschüttelten, hernach über Calciumchlorid getrockneten und über Natrium destillierten Toluols vom Siedepunkte 110^0—111^0. Das Butyrylchlorid war Kahlbaumsches Product und wurde vor jeder Verwendung frisch fractioniert.

Nach verschiedenen Versuchen mit und ohne Verdünnungsmittel, mit kürzerer oder längerer Dauer der Reaction fand ich folgenden Weg am geeignetsten:

552 gr. (6 mol) Toluol und 106.5 gr. (= 1 mol) Butyrylchlorid wurden mit über Quecksilber und Chlorcalcium gereinigtem Schwefelkohlenstoff verdünnt und mittels eines Tropftrichters in einen ein bis zwei Liter fassenden und mit einem durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Rückflusskühler versehenen Rundkolben, in welchem sich 70 gr. Aluminium-Chlorid von Schwefelkohlenstoff überschichtet befanden, eingetragen, und zwar zuerst in schwachem Strome, um die etwas träge Reaction anzuregen, dann tropfenweise. — War so das Gemisch der Componenten zugesetzt, was circa zwei Stunden in Anspruch nahm, so hatte sich der Kolbeninhalt dunkelroth gefärbt, und alles Chloraluminium war gelöst; es erwies sich hier und in den spätern Fällen vortheilhaft, nun noch — stets in

der Kälte arbeitend — 30 gr. gepulverten Aluminiumchlorides vorsichtig zuzufügen und beim Ermatten der Reaction am Wasserbade zu erwärmen. —

Ich fand es eine Hauptbedingung guter Ausbeuten, so sehr als möglich die Anwendung von Wärme zu vermeiden; durch dieselbe kann die Reaction zwar noch zwei und mehr Tage angehalten werden, wie die Entwicklung von Salzsäure beweist, aber der Kolbeninhalt wurde immer dunkler und zum Schlusse schieden sich sogar harzige, schwarze Partikelchen ab, die durch den nachherigen Zusatz von Wasser nicht mehr zersetzt wurden.

Das ganze, bei Ketonsynthesen immer beträchtliche Quantum Aluminiumchlorid in das Gemenge der Componenten einzutragen, ist wenn nicht direkt unvortheilhaft, so doch höchst unbequem.

Nach dreiviertelstündigem Erwärmen am Wasserbade betrachtete ich die Reaction als beendet und setzte bis zur vollständigen Zersetzung des Aluminiumchlorids Wasser vorsichtig zu. — Die obenaufschwimmende, schwarzroth gefärbte Schichte wurde von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd getrennt, mit salzsaurem Wasser und hierauf verdünnter Soda ausgeschüttelt und, da das Keton sehr schwer flüchtig, mit Wasserdampf destilliert. Das so gewonnene und über Chlorcalcium getrocknete Keton wurde zur Entfernung der letzten Reste Toluol der wiederholten, fractionierten Destillation unterworfen. Es erwies sich hier und in den späteren Fällen vortheilhaft, die erste Destillation des Rohketons im Vacuum vorzunehmen, denn dasselbe enthält stets eine beträchtliche Menge Zersetzungs- und höherer Condensationsproducte, welche eine Verharzung des Ketons gern einzuleiten scheinen; einmal von diesen befreit, liess es sich ohne beachtenswerthe Verluste unter gewöhnlichem Druck destillieren und infolge der grösseren Siedepunktdifferenzen sogar besser isolieren.

Das Thermometer stieg, nachdem die letzten Reste Toluol entfernt waren, sofort auf 243° und innerhalb fünf Graden giengen 77 gr. das entspricht 48% der theoretischen Ausbeute

des gewünschten Ketons über, woraus mit geringen Verlusten eine bei 245—246° (uncorr.) constant siedende Flüssigkeit isoliert wurde.

Die im Kolben zurückbleibende schwarze Schmiere war bei Einhaltung der oben beschriebenen Maassregeln unbeträchtlich; aus ihr destillierte zwischen 310—330° eine unbedeutende Menge einer stechend riechenden, röthlichen Flüssigkeit, auf welche nicht weiter eingegangen wurde.

Das Keton bildet im reinen Zustand eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, welche bei —7.5° zu langen, prismatischen Nadeln erstarrt, die bei + 12° schmelzen.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0.1561 gr. Substanz gab 0.4650 gr. Kohlensäure und 0.1264 gr. Wasser.

	Berechnet für:		*Gefunden:*
C_{11}	132	81.48 %	81.24 %
H_{14}	14	8.64 %	8.98 %
O	16	9.88 %	—
	162	100.00 %	

In concentrierter Schwefelsäure löst sich Butyryltoluol unter Wärmeentwicklung und mit dunkelrother Farbe auf; bei längerem Erhitzen geht dieselbe ins Braunschwarze über.

Die Bromierung gelingt sowohl nach der Staedel'schen[1]) als auch Möhlau'schen[2]) für Acetophenon gegebenen Vorschrift; ich erhielt in beiden Fällen mit einem und zwei Molekülen Brom ein blassgelb gefärbtes, dickes Öl, welches aber weder in der Kälte noch im Vacuum krystallisieren wollte. — Die bei Acetophenon so glatt gehende Condensation[3]) mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriummethylat gelang mir nicht, das Keton blieb nach tagelangem Stehen in der Winterkälte unverändert.

Die Oxydation mit Salpetersäure geht glatt vor sich. 5 gr. Keton wurden mit 20 gr. Salpetersäure vom spec.

[1]) Ber. 13—837. [2]) Ber. 14—171. [3]) Claisen und Claparède. Ber. 22.

Gew. 1.37 am Wasserbade und zur Beendigung am Sandbade durch vierundzwanzig Stunden erhitzt. Es war dann alles Öl verschwunden, und schied sich die freie Säure in der Kälte in weissen Flocken aus. — Behufs Reinigung wurde dieselbe in Natriumcarbonat gelöst, das Natriumsalz von den Korkrudimenten geschieden, die freie Säure daraus mit Salzsäure gefällt, mit Wasserdampf übergetrieben und aus heissem Wasser krystallisiert. Durch ihren Schmelzpunkt von 176° charakterisierte sie sich als p. Toluyl-Säure.

Ein festes Hydrazon konnte nicht isoliert werden. Ich behandelte das in Eisessig gelöste Keton in der Kälte durch 24 Stunden mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin. Nach dem Waschen mit schwach salzsaurem Wasser blieb eine dunkelrothe, harzige Masse.

CH_3

$C\,Cl_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3$

Dichlorbutyryltoluol
Propyltolylketonchlorid

Nach dem von Friedel und Ladenburg[1]) für Acetophenonchlorid angegebenen Verfahren wurden in 50 gr. Normalpropyltolylketon langsam die theoretische Menge d. i. 65 gr. Phosphorpentachlorid eingetragen; die Reaction geht lange nicht so energisch vor sich, als im Falle des Acetophenons. Es wurde anfangs aber doch mit Wasser gekühlt und zum Schlusse am Wasserbade so lange schwach erwärmt, bis alles Phosphorpentachlorid gelöst war. Der ganze Kolbeninhalt wurde auf Eis gegossen, zwei Tage über Wasser stehen gelassen, mit Natriumbicarbonat bis zur neutralen Reaction geschüttelt und hierauf in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Vacuum verflüchtigt.

[1]) Bull. soc. chim. 1—7.

Das Chlorid ist eine klare gelbe Flüssigkeit von unangenehmem, aber nicht so stechendem Geruche, wie das Acetophenonderivat.

0.2806 gr. Substanz gab nach 48stündigem Stehen über Wasser und Waschen bis zur neutralen Reaction 0.2550 gr. Silberchlorid.

Berechnet für: $C_{11} Cl_2 H_{14}$	*Gefunden*:
32.72 % Cl.	22.48 % Cl.

Das Ketonchlorid scheint sich demnach jedenfalls durch Berührung mit Wasser zu zersetzen. Ich konnte in der Litteratur keine Analysenangaben über Acetophenondichlorid finden, doch neuere Untersuchungen Behals [1]) beweisen, dass dasselbe sich mit Wasser in der Kälte auch zersetzt und nach achtmonatlichem Stehen unter Hinterlassung von Triphenylbenzolkrystallen explodierte.

Die Entfernung des Phosphoroxychlorides aus meinem Ketonchlorid ohne Anwendung von Wasser durch das Vacuum geht jedenfalls nicht, denn so behandeltes Produkt färbte sich schon nach wenigen Tagen braunschwarz, während es nach dem Waschen mit Wasser ohne Veränderung der Farbe und Klarheit mehrere Wochen aufbewahrt werden konnte. Gegen Wärme ist das Chlorid enorm empfindlich, es tritt sofort Zersetzung unter Bräunung ein. Durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 wird es energisch angegriffen.

Das Chlorid hatte für mich insoferne Interesse, als ich hoffte, die zwei Chloratome leicht durch Wasserstoff ersetzen zu können und so zu dem p. substituierten norm. Butyltoluol zu gelangen, welches uns durch die Aluminiumchloridreaction nicht zugänglich ist. Es scheiterten aber meine diesbezüglichen Versuche an der stets auftretenden Bildung von höher molekularen Condensationsproducten, deren Bildung wohl so zu erklären ist, dass ein Chloratom beweglicher als das andere sei.

Ich machte die Reductionsversuche zuerst mit dem leichter zugänglichen Acetophenonchlorid.

Dasselbe wurde (: 20 gr. :) in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und ein bedeutender Überschuss an Zinkstaub

[1]) Bull. soc. chim. L—632.

portionenweise zugesetzt. – Die Reduction wurde durch dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, hierauf vom Zink abfiltriert, mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung bis zur neutralen Reaction mit Soda geschüttelt und der Aether verflüchtigt. Das so gewonnene Öl war farblos, vollkommen chlorfrei; der fractionierten Destillation über Natrium unterworfen, gieng beim Siedepunkt des Aethylbenzols nichts, wohl aber zwischen 240°—300° ohne fassbarem Siedepunkt eine farblose, klare Flüssigkeit mit dem ausgesprochenen Kohlenwasserstoffgeruch über. — Im Kolben hinterblieb eine zähe Schmiere.

Ein Reductionsversuch mit Natriumaethylat nach Bamberger's [1]) Vorschlag hatte auch keine besseren Resultate. Es wurden 20 gr. Acetophenonchlorid in der sechsfachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst und die vierfache der theoretisch berechneten Menge an metallischem Natrium langsam eingetragen. Die Reaction gieng unter Ausscheidung von Kochsalz glatt vor sich, die ganze Masse wurde vor dem Erkalten in kaltes Wasser eingetragen, mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung über Caliumcarbonat getrocknet und der fractionierten Destillation unterworfen. Der Erfolg war ganz analog dem ersten Versuch: ein chlorfreies zwischen 250°—300° siedendes Product.

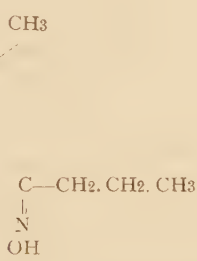
Propyltolylketonchlorid wurde einem Versuche mit Amylalkohol und Natrium unterzogen. 30 gr. meines Ketonchlorides ergaben unter den gleichen Reductionsbedingungen, wie oben beschrieben, eine chlorfreie Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruch hydrierter Kohlenwasserstoffe. Nach wiederholter fractionierter Destillation gieng in der Nähe des vermuthlichen Siedepunktes eines norm. p. Butyltoluols — 200° bis 220° — zwar eine unbedeutende Menge über, der Haupttheil aber erst bei 260° bis 310°.

Bei Zusammenstellung dieser Zeilen fand ich eine Angabe, wonach die Reduction eines Ketons anstandslos gelang, wenn man zuerst mittels Natriumamalgams aus dem Keton

[1]) Ber. 22—944.

das Carbinol darstellte und dieses dann durch Zink und Eisessig reduzierte. Durch die Stufe des Carbinols wurde Pinakoncondensation vermieden.

Ein nach Hantzsch[1] Angabe unternommener Versuch, auf dem Umwege des Propyltolylketonchlorides zu krystallisierten Hydrazonen zu gelangen, schlug fehl.



Norm. Propyl p. tolylketonoxim

Zur Darstellung dieses und der anderen Ketonoxime erwies sich nur die Auwers'sche[1]) Methode vortheilhaft; das Arbeiten in mit Soda schwach basisch gemachtem Lösungsmittel gab kein Oxim.

Es wurde die alkoholische Lösung von 24 gr. (= 1 mol.) Keton in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben mit in wenig Wasser gelösten 10.5 gr. salzsaurem Hydroxylamin (= 1½ mol.) versetzt und in der Kälte eine concentrierte Lösung von 18 gr. (= 3 mol.) Ätznatron eingetragen und der klare Kolbeninhalt zuerst vorsichtig, dann kräftig am Wasserbade durch 24 Stunden erwärmt. Das Oxim wurde nun mit viel Wasser gefällt, mit Aether extrahiert, die Lösung über Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Vacuum verflüchtigt. Es blieben 12 gr. eines dickflüssigen, geruchlosen, gelben Öls zurück, welches selbst nach wochenlangem Stehen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, in dünner Schichte über die convexe Seite eines Uhrglases gezogen bei Anwendung von vermindertem Druck und von Kälte aber zu langen,

[1]) Ber. 24—3525. [2]) Ber. 22—604.

strahligen Aggregaten anschoss, die stets von Öl durchtränkt blieben. —

Das Öl der Analyse unterworfen ergab auf Oxim stimmende Resultate:

0.1709 gr. Substanz gab bei 740 $^{m}/_{m}$ und 18° C 12.6 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{11} H_{15} NO$	*Gefunden*:
7.91 % N	8.28 % N

Der Beckmann'schen Umlagerung unterzog sich das Oxim äusserst glatt. — Ich erwärmte dasselbe, in dem dreifachen Volumen concentrierter Schwefelsäure gelöst, durch sieben Minuten auf dem Wasserbade, goss dann das Ganze sofort auf Eis. Nach und nach schied sich das Amid als schön weisser Körper in verfilzten Krystallaggregaten aus; in den davon befreiten Mutterlaugen ballte sich nach 2—3 stündigem Stehen eine neuerliche Menge Butir p.toluidin zusammen.

Die Gegenwart von p. toluyliertem Butylamin konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Identificierung des Umlagerungsproductes stellte ich

CH_3

$NH\,COCH_2.CH_2.CH_3$

Butyryl p. Toluidin

synthetisch dar.

Ein Molekül norm. Butyrylchlorid vom Siedepunkte 100° wurde tropfenweise in zwei Moleküle, durch das Chlorhydrat und durch Umkrystallisieren gereinigtes p. Toluidin vom Schmelzpunkte 45° eingetragen. Jeder Tropfen rief eine äusserst heftige Reaction hervor, das Toluidin schmolz, zum Schlusse erwärmte ich zehn Minuten am Wasserbade; der Kolbeninhalt wies ein dickes Öl auf, welches nicht erstarren wollte; es wurde mit warmem Wasser und Soda durchgeschüttelt, das Amid mit Aether extrahiert, nach dessen Ver-

flüchtigung das Öl durch Thonteller abgesaugt und das reine norm. Butyryl-p.-Toluidin aus Alkohol umkrystallisiert.

Es ist ein weisser Körper, sehr leicht löslich in Alkohol, woraus es in verfilzten Nädelchen krystallisiert, die den Schmelzpunkt von 74.5 besassen, ist etwas löslich in Wasser und durch Kochen mit Säuren leicht verseifbar.

0.1563 gr. Substanz gab 0.4274 gr. CO_2 und 0.1209 gr. HO.
0.1924 » » » bei 744.4 $^{m}/_{m}$ und 17.5° 13.6 cc. feuchten Stickstoff.

	Berechnet für:		*Gefunden:*
C_{11}	132	74.58 %	74.57 %
H_{15}	15	8.47 %	8.59 %
N	14	7.91 %	8.08 %
O	16	9.04 %	—
	177	100.00	

Das Umlagerungsproduct des Oxims zeigte genau die Eigenschaften des Butyryl p. Toluidins.

Es sei erwähnt, dass aus dem Alkohol beim Umkrystallisieren des dargestellten Butyryl p. Toluidins sich zuerst ein blassgelber, prismatisch krystallisierender Körper abschied, der beim Kochen mit Salzsäure keine Buttersäure beobachten liess und glatt bei 132° schmolz.

0.2156 gr. Substanz gaben bei 18.5° C und 744.5 $^{m}/_{m}$ 21,4 cc. feuchten Stickstoff.

Gefunden:
11.20 % N.

CH_3

NO_2

$CO.CH_2.CH_2.CH_3$

norm. Propyl-o-nitro-p-tolylketon
norm. Butyryl-o-nitro-p-toluol

20 gr. Keton wurden, mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig verdünnt, in die sechsfache, der theoretisch zur Bildung eines Trinitroderivates erforderlichen Menge 100° oiger Salpeter-

säure, welche aus der käuflichen, rauchenden Salpetersäure 66° B. durch zweimaliges Destillieren über dem doppelten Volumen concentrierter Schwefelsäure und nachheriges Entfärben mit Luft und Harnstoff gewonnen wurde, eingetragen. Nach beendeter Nitrierung, welche äusserst vorsichtig unter guter Kühlung geschehen muss, da sonst sofort die Entwicklung rother Dämpfe beobachtet wurde, überliess ich das Ganze unter anhaltender Kühlung während einer Stunde sich selbst. In Wasser gegossen, schieden sich weisse, feste Flocken ab, welche in der Wärme gut mit Soda digeriert und dann aus Alkohol krystallisiert wurden.

Die Nitrierung ergab 12 gr. Nitrokörper und 6.5 gr. Toluylsäure.

Die aus Alkohol krystallisierenden, schönen Blättchen schmelzen bei 72.5—73°, sind unlöslich in kaltem und heissem Wasser, löslich in Eisessig, Benzol und Ligroin. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Nitrokörper mit gelber Farbe, die beim Erwärmen sofort ins Schwarze umschlägt.

0.2311 gr. Substanz gab bei 744.6 $^{m}/_{m}$ und 14.5° C 14.4 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für:		*Gefunden*:
$C_{11}H_{13}NO_3$	$C_{11}H_{12}N_2O_5$	
6.76 % N	11.11 % N	7.16 % N

Durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.37 lässt er sich leicht oxydieren zur Ahrend'schen Nitrotoluyl-

Säure $CH_3 < \begin{matrix} \\ NO_2 \end{matrix} > COOH$ Schmelzpunkt 189—190°.

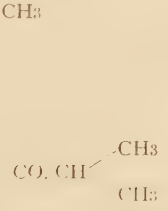
Die Einführung weiterer Nitrogruppen gelang nicht. Ich unterzog sowohl das Mononitroproduct, als auch das Keton einer Nitrierung mit einem kräftigen Salpeter-Schwefelsäuregemisch (vier Theile 35 %iger rauchender Schwefelsäure, ein Theil 79 %iger Salpetersäure); das erstere blieb hiebei unverändert, das Keton aber wurde während der Nitrierung trotz bester Kühlung stets mehr oder weniger vollständig zu Toluylsäure oder Nitrotoluylsäure Sm. 189—190° oxydiert.

Die Darstellung des Isonitrosoketons gelang nicht, sondern ergab p. Toluylsäure. 16.2 gr. (= 1 mol) Keton wurden in der Kälte mit 11,7 gr. reinem, Kahlbaum'schen Amylnitrit und 2.3 gr. Natrium, in 45 gr. Alkohol gelöst, 24 Stunden stehen gelassen. Es hatten sich 3.5 gr. eines gelbweissen Niederschlages abgeschieden, welcher sich in Wasser löste, und daraus mit Eisessig gefällt wurde; abfiltriert und aus alkoholischem Wasser krystallisiert, zeigten die kleinen Nädelchen den Schmelzpunkt 176° — 177° (178° entspricht der reinen p. Toluylsäure).

0.1610 gr. Substanz gab 0.4158 gr. CO_2 und 0.0841 gr. H_2O
0.1736 » » » keinen Stickstoff.

	Berechnet für:		*Gefunden:*
C_8	96	70.59 %	70.43 %
H_8	8	5.88 %	5.80 %
O_2	32	23,53 %	—
	136	100.00	

Der auch von Claisen [1]) vorgeschlagene und im Falle des Aethylphenylketons probierte Weg mit Salzsäure wurde nicht gemacht.



Isopropyl p. tolylketon
Isobutyryltoluol

Die Darstellung dieses Ketons wurde auf die bei dem norm. Propyltolylketon eingehend besprochene Weise ausgeführt. — 552 gr. (= 6 mol) Toluol und 106.5 gr. (= 1 mol.)

[1]) Ber. 22 — 526.

Isobutyrylchlorid vom Siedepunkte 90°—92° gaben bei Verwendung von 100 gr. Aluminiumchlorid 84 gr. Isopropyl p. Tolylketon, das entspricht 52 % der theoretischen Ausbeute.

Die Reaction verläuft etwas energischer, wie beim norm. Butyrylchlorid und sind die Resultate auch etwas bessere. — Wahrscheinlich dürfte im Falle des norm. Butyrylchlorides ein kleiner Teil desselben in das Isochlorid umgelagert werden. Man erhält schon nach zweimaligem Fractionieren ein bei 236—237° (uncorr.) siedendes Öl.

Das Keton ist eine beständige, wasserklare Flüssigkeit von charakteristischem Anisgeruche und schwachem Lichtbrechungsvermögen. Es konnte bis zu —12° C abgekühlt, nicht zum Erstarren gebracht werden, löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in Schwefelsäure mit gelber Farbe unter bedeutender Wärmeentwicklung, in Wasser ist es unlöslich und auch mit Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig. 0.1519 gr. Substanz gab 0.4532 gr. CO_2 und 0.121 gr H_2O.

	Berechnet für:		*Gefunden:*
C_{11}	132	81.48 %	81.36 %
H_{14}	14	8.64 %	8.85 %
O	16	9.88 %	
	162	100.00	

Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.37 lässt es sich leicht zu p. Toluylsäure vom Sm. 176—177 oxydieren. — Der von Spiegel[1]) gegebenen Behandlung mit Cyankalium in ätherischer Lösung unterworfen, wurde kein festes Cyanhydrin erhalten, die Lösung veränderte ihre Farbe nicht.

Ein festes Hydrazon konnte ebenso wenig erhalten werden, als mit der isomeren Modification. 7.2 gr. salzsaures Phenylhydrazin in Gegenwart von 10.2 gr. krystallisiertem Natriumacetat auf 5 gr. dieses Ketons nach der Fischer'schen Vorschrift einwirken gelassen, ergab nach der Extraction mit Aether ein dunkelroth gefärbtes, aber klares Öl, welches jedoch aus keinem Lösungsmittel, weder in der Kälte, noch im Vacuum sich krystallinisch abscheiden wollte.

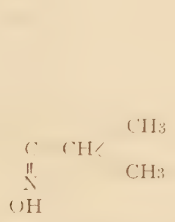
[1]) Ber. 14—237.

Mit Phosphorpentachlorid setzt es sich nur in der Wärme um und dann wahrscheinlich nur unvollständig. 5 gr. Isopropyltolylketon (= 1 mol) mit 6.5 gr. (= 1 mol) Phosphorpentachlorid am Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis sich alles Chlorid gelöst hatte, und das Reactionsproduct in der bereits geschilderten Weise gereinigt, ergab ein lichtgelbes und nach längerem Stehen über Wasser farblos werdendes Öl, welches neben dem unangenehmen Geruch des Chlorides noch deutlich die Anwesenheit von unangegriffenem Keton wahrnehmen liess.

0.2476 gr. Substanz gab nach 48stündigem Stehen über Wasser und Waschen bis zur neutralen Reaction 0.1272 gr. Ag. Cl.

Berechnet für: C_{11} Cl_2 H_{14}:	*Gefunden*:
32.72 % Cl.	12.71 % Cl.

Mit Salpetersäure lässt sich das Dichlorid leicht zu Toluylsäure oxydieren.



Isopropyl p tolylketonoxim

16,2 gr. (= 1 mol.) Keton wurden in alkoholischer Lösung durch zwei Tage mit 8.6 gr. (= 2 mol.) salzsaure Hydroxylamin und 16 gr. (= 4 mol.) Ätznatron am Wasserbade gekocht. Der Kolbeninhalt zeigte keine Veränderung, durch Zusatz von viel Wasser schied sich eine Emulsion ab, welche mit Aether extrahiert und getrocknet nach zwölf Stunden zu langen büschelförmig gruppierten Nadeln anschoss. Aus den abgezogenen Mutterlaugen konnte durch Säurezusatz kein zweites, eventuell wasserlösliches Oxim gefällt werden.

Der krystallinische Kuchen wurde behufs Reinigung nochmals aus Aether krystallisiert; diesmal bestand der Rückstand aus schön weissen, langen Nädelchen von circa drei bis vier

Centimeter Länge, welche büschelförmig mehrere zu einem Centrum vereint waren. Dazwischen hielten sie eine geringe Zahl monokliner Prismen mit einer im Maximum 3 mm langen C-axe und 1—2 mm langen Queraxe eingeschlossen. Ich nahm dieselben so gut als möglich mit einer Pincette heraus; sie reichten gerade für zwei Schmelzpunktbestimmungen, die übereinstimmend 57—59° angaben. — Die Nädelchen, im Ganzen 5.5 gr. wollten erst nach wiederholtem Umkrystallisieren einen constanten Schmelzpunkt bei 90° aufweisen.

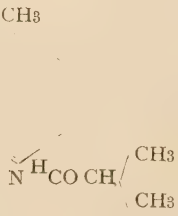
Das Oxim ist in Natronlauge etwas, in Salzsäure gar nicht löslich, krystallisiert aus Alkohol in Lamellen, aus Aether in feinen Nadeln.

0,2263 gr. Substanz gab bei 19° C und 741,6 $^{m}/_{m}$ 16.4 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für: C_{11} H_{15} NO	*Gefunden*:
7.91 % N	8.12 % N

Die Beckmann'sche Umlagerung wollte mir aber in diesem Falle nicht gelingen; ich arbeitete unter den gleichen Bedingungen, wie beim Normaloxim und erwärmte in einer zweiten Probe statt sieben Minuten zwölf Minuten am Wasserbade. In kaltes Wasser gegossen, schied sich nach einiger Zeit ein Öl, welches den Anisgeruch des Ketons besass, aber kein fester Körper ab.

Zur Identificierung des eventuell resultierenden Umlagerungsproductes hatte ich



Isobutyryl p. toluidin

synthetisch dargestellt. Zwei Moleküle gereinigten p. Toluidins wurden vorsichtig mit einem Molekül Isobutyrylchlorid ver-

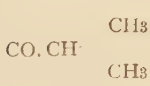
setzt, zehn Minuten am Wasserbad erwärmt, der in der Kälte erstarrte Kolbeninhalt mit warmem Wasser und mit Soda geschüttelt, das Amid mit Aether extrahiert und aus Alkohol, worin es sich zwar leicht löst, aber sich daraus gern als Öl abscheidet, umkrystallisiert.

Das Isobutyrylparatoluidin krystallisiert aus Alkohol in Centimeter langen, weissen Nadeln, die bei 106°—107° schmolzen, ist löslich in allen Lösungsmitteln, schwer in Wasser und krystallisiert daraus in kleinen Blättchen.

0.1449 gr. Substanz gab 0.3950 gr. CO_2 und 0.1129 gr. H_2O
0.1887 » » » bei 19° und 741.5 $^{m}/_{m}$ 13.9 cc. feuchten Stickstoff.

		Berechnet für:	*Gefunden:*
C_{11}	132	74.58 %	74.34 %
H_{15}	15	8.47 %	8.62 %
N	14	7.91 %	8.25 %
O	16	9.04 %	—
	177	100.00	

Die Verseifung des Amides erfolgt sehr leicht.



Isopropyl o nitro p tolylketon
Isobutyryl o. nitro p. toluol

20 gr. Keton mit der gleichen Menge Eisessig verdünnt wurden vorsichtig in die sechsfache auf Trinitroderivat berechnete Menge 100 % iger Salpetersäure eingetragen. Die Temperatur darf, wenn Oxydation verhütet werden soll, nie

über 0° steigen. Das Gemenge schied, durch zwei Stunden unter guter Kühlung sich selbst überlassen und dann auf Eis gegossen, ein dickes, gelbes Öl ab, welches getrennt und in ätherischer Lösung gut mit Soda geschüttelt wurde. Nach wiederholtem Aufkochen des zähen Öles mit Wasser, konnte ein fester Nitrokörper aus verdünntem Alkohol abgeschieden werden.

Oxydation zu Toluylsäure hatte fast nicht stattgefunden; hingegen scheint das Isoketon schwerer von Salpetersäure nitriert zu werden, als seine normale, isomere Modification, denn nach Abscheiden des Nitroketons blieben in meinem Falle 9.8 gr. eines Öles zurück, welches ich durch die Oxydation mit Salpetersäure als Isopropyltolylketon erkannte.

Das Isopropyl o. Nitro-p.tolylketon krystallisiert aus Alkohol in schönen, grossen Krystallen mit dem Schmelzpunkt 47°, ist vollkommen geruchlos. — Durch Zinn und Salzsäure lässt es sich leicht reduzieren, beim Eindampfen der wässerigen Lösung fällt das Zinndoppelsalz aus, welches aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in schönen grau gefärbten Nadeln krystallisiert.

Durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.37 gibt es leicht die o-Nitro-p toluylsäure vom Schmelzpunkt 189—190°.

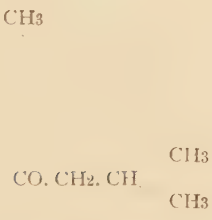
0.2278 gr. Substanz gab bei 14° C und 744.6 $^{m}/_{m}$ 14.1 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für:		*Gefunden*:
$C_{11}H_{13}NO_3$	$C_{11}H_{13}N_2O_5$	
6.76 % N	11.11 % N	7.13 % N

Wie beim normalen Keton, so konnte ich auch hier weitere Nitrogruppen nicht einführen. Das Keton wird zwar nicht so leicht zur Carbonsäure und Nitrocarbonsäure oxydiert, doch gab es mir mit dem früher erwähnten Nitriergemisch das gleiche Mononitroproduct vom Schmelzpunkt 47°. Ich löste 10 gr. Keton in 20 gr. concentrierter Schwefelsäure und trug 35 gr. Nitriergemisch unter guter Kühlung ein; nach Zusatz von ungefähr der Hälfte war der Gefässinhalt unter Gelb-

färbung in einen dicken Brei verwandelt, welcher bei weiterem Zusatz des Nitriergemisches wieder verschwand. Resultat war 7.6 gr. Isopropyl o nitro-p-tolylketon und eine kleine Menge p-Toluylsäure.

Die isomere Modification mit der Nitrogruppe in meta Stellung zur Methylgruppe wurde weder beim normalen, noch bei dem Isopropyl p-tolylketon beobachtet.



Isobutyl-p-tolylketon. Valeryl-p-toluol

88 gr. (= 1 mol) Kahlbaum'sches Valerylchlorid vom Siedepunkt 115° wurde mit 275 (= 6 mol) reinem Toluol und etwas Schwefelkohlenstoff gemengt zu 75 gr. Aluminiumchlorid fliessen gelassen. Die Reaction war bedeutend träger, als im Falle der Butyrylchloride. Der Kolbeninhalt nahm eine fuchsinrothe Färbung an. Das Keton wurde auf bekannte Weise isoliert; es bildet eine bei 253°—254° (uncorr.) siedende, gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruche, welche aber trotz wiederholter fractionierter Destillation bei nur 20 $^{m}/_{m}$ Druck nicht farblos erhalten werden konnte. —

Auch bei längerem Stehen an der Luft bräunt es sich etwas.

a) 0.1865 gr. Substanz gab 0.5598 gr. CO_2 und 0.1635 gr. H_2O.

b) 0.1823 gr. Substanz gab 0.5458 gr. CO_2 und 0.1500 gr. H_2O.

	Berechnet für:		*Gefunden:*	
			a	b
C_{12}	144	81.82 %	81.87 %	81.65 %
H_{16}	16	9.09 %	9.70 %	9.14 %
O	16	9.09 %	—	—
	176	100.00 %		

Durch Oxydation mit 45 gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 wurden 10 gr. Keton nach fünfstündigem Kochen auf dem Sandbade glatt zu p.-Toluylsäure oxydiert; diese zeigte nach der Reinigung mit Wasserdampf und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt bei 177°.

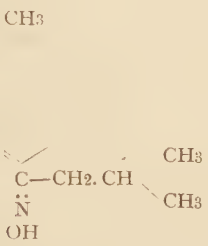
0.2005 gr. Substanz gab 0.5192 gr. CO_2 und 0.1122 gr. H_2O.

	Berechnet für:		*Gefunden:*
C_8	96	70.59 %	70.62 %
H_8	8	5.88 %	6.21 %
O_2	32	23.53 %	—
	136	100.00	

Das Valeryltoluol ist schwer löslich in Methylalkohol, sonst in allen andern Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser und nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Bis zu —12° abgekühlt konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, mit Phosphorpentachlorid reagiert es träge. —

Der Claisen und Manasse'schen Isonitrosoreaction unterworfen gibt es p.-Toluylsäure, ganz wie das Propyl p. tolylketon, nur mit geringerer Ausbeute. 10 gr. Valeryl p. toluol wurden in einer Lösung von 6,7 gr. Amylnitrit und 12 gr. Natrium in 25 gr. Alkohol gelöst zwei Tage in der Kälte belassen. — Es hatte sich 1,4 gr. p. Toluylsäure, wie ich durch den Schmelzpunkt constatierte, abgeschieden und kein Isonitrosoderivat gebildet. Ich will betonen, dass ich bei

beiden Ketonen mich streng an Claisen's Vorschrift hielt und besonders einen Überschuss an Amylnitrit vermied. —



Isobutyl-p-tolylketonoxim

Eine concentrierte wässerige Lösung von 16 gr. Ätznatron (= 4 mol) und 13 gr. (= 2 mol) salzsauerem Hydroxylamin wurde in die kalte, alkoholische Lösung des Ketons eingetragen, und das ganze während zweier Tage am Wasserbade erwärmt. Das Oxim wurde hierauf in üblicher Weise mit viel Wasser gefällt, das Öl mit Aether extrahiert und im Vacuum während einer Woche belassen. Ähnlich, wie es bei dem Isopropyl-p.-tolylketonoxim beschrieben, erstarrt auch hier dieses dickflüssige, gelbe und äusserst brennend schmeckende Öl zu einem strahligen Krystallbrei. Aus demselben wurde durch Aufsaugen des Öles ein blendend weisser, krystallinischer Körper von charakteristischem Geruche gewonnen, welcher aber auch jetzt noch nur schwer zum Krystallisieren zu bringen war. — Er schmolz bei 53°—64°, war löslich in Alkali, unlöslich in Säuren. —

0,2382 gr. Substanz gab bei 17.5° C. und 742.8 $^{m}/_{m}$ 14.9 cc. feuchten Stickstoff. —

Berechnet für $C_{12}H_{17}NO$	*Gefunden*
7.33 % N	7.08 % N

Durch verdünnte Salzsäure konnte weder in der Mutterlauge noch in dem dickflüssigen Öl eine stereoisomere Form getrennt werden. —

Ich unterzog sowohl den Krystallbrei, als auch das vom Öl befreite weisse krystallisierte Oxim der Beckmann'schen Umlagerung. Dieselbe wird in beiden Fällen durch vier bis fünf Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade mit dem dreifachen Volumen concentrierter Schwefelsäure glatt bewerkstelligt; bis sieben Minuten angehaltenes Erwärmen ruft Schwärzung hervor. — Beim sofortigen Giessen auf Eis scheiden sich alsbald weisse Flocken aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert, sich als Valeryl-p.-toluidin erwiesen, deren Schmelzpunkt ich aber nie über 103°—104° bringen konnte. —

Das abgesaugte Öl konnte entweder unangegriffenes Keton, nicht krystallisiertes Oxim vom Schmelzpunkt 63° - 64°, oder dessen Antimodification sein. Ich extrahierte die Thonteller mit Aether und trocknete die Lösung über Chlorcalcium. Nach Verflüchtigung des Aethers im Vacuum blieb ein gelbes Öl zurück, welches durch seinen Geruch den Gehalt an Oxim verrieth. Da es nach 14tägigem Stehen im Vacuum keine Miene machte, zu krystallisieren, so unterwarf ich es — es waren im Ganzen 1,5 gr. — in zwei Proben der Beckmann'schen Umlagerung; die erste, während vier Minuten am Wasserbade mit concentrierter Schwefelsäure erwärmt, schied beim Giessen in das Wasser geringe Mengen einer braunen Schmiere ab; die zweite Probe erwärmte ich zehn Minuten unter denselben Bedingungen, die Farbe der Lösung veränderte sich nur wenig und nach dem Giessen ins Wasser schieden sich neben dem gleichen, braunen Harz allmälig krystallinische Rosetten ab, welche in Folge ihres Schmelzpunktes bei 103° und des Auftretens von Valeriansäure beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zweifelsohne Valeryl p. toluid waren.

In beiden Proben nahm ich nach der Umlagerung einen äusserst widerlichen Geruch wahr. —

Zur Identificierung des Umlagerungsproductes stellte ich auch hier das noch unbekannte

Valeryl p. toluid

synthetisch dar. — Ein Molekül Valerylchlorid wurde in zwei Moleküle Toluidin eingetragen: die Reaction war lange nicht so heftig, wie im Falle der beiden früher beschriebenen Butyryl-chloride, verlief aber immerhin fast quantitativ.

Aus dem erstarrten Kuchen isolierte ich das Amid auf die gewöhnliche Weise.

Es krystallisiert aus Alkohol in centimeterlangen Lamellen, die bei 108° schmolzen, aus Wasser nur unvollkommen und in kleinen Blättchen mit dem Schmelzpunkt 103°—104°.

0.1486 gr. Substanz gab 0.4102 gr. CO_2 und 0.122 gr. H_2O.

0.1493 gr. Substanz gab bei 19° C. und 747 $^{m}/_{m}$ 9.8cc. feuchten Stickstoff.

	Berechnet für		*Gefunden:*
C_{12}	144	75.39 %	75,30 %
H_{17}	17	8.90 %	9.12 %
N	14	7.33 %	7.41 %
O	16	8.38 %	
	191	100.00	

Isobutyl-o-nitro-p-tolylketon
Valeryl-o-nitro-p.-toluol

17,6 gr. Keton wurden mit dem gleichen Volum Eisessig verdünnt in 110 gr. 100prozentige Salpetersäure eingetragen. Bei Einhaltung guter Kühlung konnte ich die gleichzeitige Oxydation fast ganz vermeiden, aufs Eis gegossen schied sich sofort ein reiner gelber Niederschlag in Flocken aus, der mit Soda in der Wärme digeriert und aus verdünntem Alkohol krystallisiert wurde.

So gewonnenes Valerylnitrotoluol ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, krystallisiert aus Alkohol und Eisessig in blassgelben, geruchlosen Blättchen, aus Aether in feinen Nadeln, welche stets Öl eingeschlossen hielten. Es schmilzt bei 52°.—

a) 0.2154 gr. Substanz gab bei 21° und 744 $^{m}/_{m}$ 13.4 cc. feuchten Stickstoff.

b) 0.1919 gr. Substanz gab bei 20° und 740 $^{m}/_{m}$ 12.1 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet auf		*Gefunden*	
$C_{12} H_{15} NO_3$	$C_{12} H_{14} N_2 O_5$	a.	b.
6.33 % N	10.52 % N	6.92 % N	7.01 % N

Mit Salpetersäure oxydiert der Nitrokörper sich leicht zur Ahrend'schen Nitrotoluylsäure vom Schmelzpunkt 189°—190°; die Nitrogruppe ging daher in o.-Stellung zur Methylgruppe. —

Die Nitrierung des Valeryltoluols wurde in der Absicht, höher nitrierte Producte zu erhalten, welche nach Moschus riechen sollten[1]), auch unter andern Bedingungen studiert. —

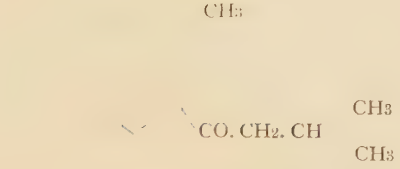
Nach einer Angabe Malmanns (Anmerkung 1) wurden ein Gemisch von fünf Theilen rauchender Salpetersäure und vier Theilen concentrierter Schwefelsäure in ein Gewichtstheil Keton eingetragen. In der Kälte verlief die Reaction ruhig, es bildete sich hauptsächlich p. Toluylsäure und eine geringe Menge des oben beschriebenen, geruchlosen Valerylnitrotoluols Sm. 52°; bei gewöhnlicher Temperatur jedoch, oder schwachem Erwärmen am Wasserbade verpuffte das ganze Reactionsgemenge unter starker Entwicklung rother Dämpfe.

Werden 5 gr. Keton in die dreifache der zur Bildung des Trinitroderivates nöthigen Menge eines Nitritgemisches, be-

[1]) Engl. Pat. 4018.

stehend aus vier Teilen 35prozentiger rauchender Schwefelsäure mit einem Theil 79prozentiger Salpetersäure eingetragen, so traten trotz Einhaltung einer Temperatur von -5^0 bis -10^0 stets rothe Dämpfe auf und das so gewonnene Nitrierungsproduct erwies sich als die Nitrotoluylsäure vom Schmelzpunkte 189^0—190^0. — Trägt man umgekehrt die Salpeter-Schwefelsäure in das Keton, so ändert dies nichts am Resultate. —

Schliesslich wurde das Mononitroketon vom Schmelzpunkt 52^0 mit der vierfachen Menge Nitriergemisch behandelt; es trat keine Oxydation ein, das Valerylnitrotoluol blieb aber unverändert.



Isobutyl-o-tolylketon.
Valeryl-o-toluol.

Zur Darstellung dieses o.-substituierten Ketons stand leider kein anderer Weg zu Gebote, als die Destillation der betreffenden Salze. —

Ich bediente mich reiner von Kahlbaum bezogener o.-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 102^0 und Valeriansäure. Die ersten Versuche unternahm ich mit den Bariumsalzen dieser Säuren, wozu mich die Eingangs erwähnten Litteraturangaben verleiteten; ich fand dieselben aber lange nicht so vortheilhaft, als die Calciumsalze; jene waren schwer wasserfrei zu erhalten und erstarrten dabei zu einem harten, schwer pulverisierbaren Kuchen.

Nach verschiedenen Vorversuchen, welche ich nach Elbs[1]) Vorschlag aus dem eisernen Rohre, oder mittels des von Young beschriebenen Apparates[1]) im Kohlensäurestrome machte, kam ich schliesslich zu folgendem Verfahren:

In das mit etwas warmem Wasser aufgeschlemmte reine Calciumcarbonat wird ein Gemisch gleicher Moleküle, oder zur zuverlässigen Ausnutzung der theuern o. Toluylsäure besser ein kleiner Ueberschuss an Valeriansäure, eingetragen, das so erzielte, innige Gemenge der Calciumsalze gut getrocknet, sehr fein gepulvert und in kleinen Portionen, welche nicht 15 gr. überstiegen — nach einem Vorschlage Schmidts[2]) mit etwas Calciumcarbonat vermischt — der trockenen Destillation unterworfen.

Dieselbe wurde in kleinen, tubulierten Retorten aus dem Bleibade vorgenommen, die mit einer Luftpumpe in Verbindung standen; während des ganzen Prozesses wurde ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, der den Vortheil bietet, das herausdestillierende Keton sofort dem Bereiche der Hitze zu entziehen. Bei 400°—450° begannen die Calciumsalze sich aufzublähen und zu schmelzen; zuerst gehen reichliche Mengen gelber Dämpfe, welche durch einen zwischen die Retorte und den Brühl'schen Apparat geschalteten Kühler zum grössten Theil condensiert wurden, über, dann destillierten geringe Mengen einer rothbraunen Flüssigkeit, und gleichzeitig setzte sich im Halse der Retorte ein gelber, krystallinischer Körper ab.

Das Salzgemisch bräunt sich, sintert zusammen und bleibt als braune, poröse Masse, welche aus etwas Kohle und Calciumkarbonat besteht, zurück. —

Nach Beendigung aller Destillationen wurden die Producte derselben — der Hauptsache nach ein etwas nach Obst riechendes, rothes Öl, mit Aether gesammelt, zur Beseitigung eventuell vorhandener Säure mit Soda geschüttelt und über Natriumbisulfit einen Tag stehen gelassen. — Es schied sich jedoch keinerlei Bisulfitverbindung ab, die ätherische Lösung wurde deshalb über Chlorcalcium getrocknet und der fractio-

[1]) Org. Synthesen Bd. II—430. [2]) Vide pag. 6. [3]) Ber. 6—498.

nierten Destillation unterworfen und zwar, um das Valeron besser abscheiden zu können, bei gewöhnlichem Luftdruck. Zwischen 170°—200° gieng ein Vorlauf über, aus welchem ich durch wiederholtes Fractionieren 2,5 gr. Valeron isolieren konnte, zwischen 230°—270° destillierte der Haupttheil des Öles und von 275°—310° setzten sich schöne, gelbe Krystalle am Halse des Kölbchens und in der Vorlage ab. —

Die Fraction von 230—270° wurde hierauf durch mehrfache Destillation im Vacuum auf eine zwischen 245°—256° glatt übergehende, klare Flüssigkeit von characteristischem, obstartigem Geruche eingeengt, welche ein zwischen 248—250° constant siedendes Öl zu isolieren gestattete.

Die Ausbeute an Keton betrug 4,7 gr., was, nachdem ich von 100 gr. o.-Toluylsäure und 85 gr. Valeriansäure ausgieng, einer Ausbeute von 3,6 Prozent entspricht. —

Die gelben Krystalle des Nachlaufes sind wie später (vide pag. 57) gezeigt wird, Methylanthracen. Sie machten 0,5 gr. aus. —

Analyse der Fraction von 248°—250°.

a) 0.1473 gr. Substanz gab 0.4408 gr. CO_2 und 0.1196 gr. H_2O

b) 0.1663 gr. Substanz gab 0.4980 gr. CO_2 und 0.1318 gr. H_2O

	Berechnet für		*Gefunden*	
C_{12}	144	81.82 %	a. 81.61 %	b. 81.67 %
H_{16}	16	9.09 %	9.02 %	8.81 %
O	16	9.09 %		
	176	100.00 %		

Analyse der vereinten Fractionen 245°—248° und 250°—256°.

a) 0.1561 gr. Substanz gab 0.47 gr. CO_2 und 0.094 gr. H_2O.

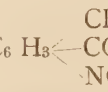
b) 0.1702 gr. Substanz gab 0.5129 gr. CO_2 und 0.1333 gr. H_2O.

	Berechnet für		*Gefunden*	
C_{12}	144	81.82 %	a. 82.12	b. 82.19
H_{16}	16	9.09 %	6.69	8.70
O	16	9.09 %		
	176	100.00 %		

Die Fraction von 248°—250° besteht demnach aus Keton; dieselbe konnte, bis auf —10° abgekühlt, nicht zum Erstarren

gebracht werden, nimmt bei längerem Stehen an der Luft eine röthliche Farbe an und zeigt die gewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse.

Der geringen Menge wegen konnte auf das nähere Studium nicht eingegangen werden.



Isobutyl-o-nitrotolylketon
Valeryl-o- nitrotoluol

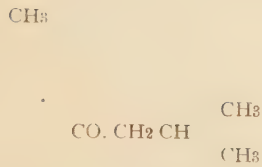
2.5 gr. des o. Ketons wurden vorsichtig in die sechsfache auf Trinitroderivat berechnete Menge 100 %ige Salpetersäure eingetragen und gut gekühlt. Das Gemenge nahm, ohne jedoch rothe Dämpfe zu entwickeln, eine intensiv rothe Farbe an, was bei allen anderen Nitrierungen nicht beobachtet wurde. Auf Eis gegossen, schied sich ein gelbes Öl ab, welches mit Aether extrahiert und mit Soda geschüttelt durch vierzehn Tage im Vacuum belassen wurde. Da es keine Miene machte, krystallinisch zu werden, so unterzog ich es einer nochmaligen Behandlung mit 100 %iger Salpetersäure, schüttelte es in ätherischer Lösung neuerdings mit Soda aus. Nach achttägigem Stehen im Vacuum trat eine schwache Krystallbildung auf, die aber während der folgenden acht Tage keine weiteren Fortschritte zeigte.

In diesem Zustande der Analyse unterworfen gaben:

0.1418 gr. Substanz bei 748 $^{m}/_{m}$ und 20° 8.4 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für:		*Gefunden*:
$C_{12}H_{16}NO_3$	$C_{12}H_{15}N_2O_5$	
6.33 % N	10.52 % N	6.66 % N

Der Nitrokörper war vollständig geruchlos, nahm aber nach längerem Stehen an der Luft nach und nach eine dunklere Farbe an.



Isobutyl-m.-tolylketon
Valeryl-m.-toluol

Wenn schon die Darstellungsweise des o-Derivates eine höchst schlechte war, so gilt dies hier in erhöhtem Masse; die Schwierigkeit lag in der Beschaffung der nicht käuflichen m. Toluylsäure.

Über deren Darstellung finden sich zwar verschiedene Angaben. Ador und Rilliet[1]) stellten sie durch Oxydation des käuflichen Xylols dar und isolierten die m. Toluylsäure aus dem erhaltenen Säuregemenge mittels ihres Aethylesters; sie erwähnen nicht die Concentration der verwendeten Salpetersäure. Reuter[2]) will durch anhaltendes Kochen von reinem m. Xylol mit einem Gemisch von zwei Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und drei Volumen Wasser die m. Toluylsäure glatt erhalten haben. Ich führte diesen Versuch mit 60 gr. ganz reinem m. Xylol aus und kochte dasselbe am Rückflusskühler mit 260 cc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und mit 390 cc. Wasser durch zwanzig Stunden. Beim Abkühlen schwamm ein fester, weisser Kuchen auf der Flüssigkeit; derselbe wurde mittels Soda von einer unbeträchtlichen Menge Nitrokörper getrennt, das Natriumsalz durch Salzsäure zersetzt und durch fünf Stunden mit Wasserdampf behandelt. Es giengen nur unwägbare Mengen von m-Toluylsäure über. Die gebildete Säure (35 gr.) war Isophtalsäure.

In einem zweiten Versuch oxydierte ich 50 gr. Xylol mit 255 cc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 (= 1 Vol.) und 510 cc. Wasser (= 2 Vol.) und unterbrach den am Sandbade geleiteten Oxydationsprozess alle drei Stunden, um den

[1]) Ber. 12—2300. [2]) Ber. 17—2028.

jedesmal in der Kälte abgeschiedenen, weissen Körper sofort abzunehmen. Auch so ergab sich so viel Isophtalsäure, dass dieser Weg zur Gewinnung der m. Toluylsäure ungeeignet erschien.

Noch verdünntere Salpetersäure konnte ich des starken Stossens wegen nicht verwenden.

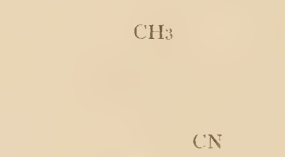
Auch ein Versuch[1]) der Oxydation des Monobromxylols — allerdings mit Kaliumpermanganat — führte zu Isophtalsäure. —

Ich wählte deshalb m. Toluidin als Ausgangsmaterial.

In 1.5 Moleküle krystallisiertes Kupfersulfat wurden unter Kochen $9^1/_2$ Moleküle Kaliumcyanid, in einem Liter Wasser gelöst, tropfenweise eingetragen; 79 gr. (= 1 mol.) reines m. Toluidin vom Siedepunkte 195^0—197^0 wurden in fünf Molekülen Schwefelsäure gelöst, mit der theoretischen Menge Natriumnitrit bei guter Kühlung in die Diazoverbindung übergeführt, und diese Diazolösung unter Beobachtung der von Erdmann[2]) vorgeschlagenen Abänderung der ursprünglichen Griess'schen Angaben in das inzwischen abgekühlte Kupfercyanür in ziemlich raschem Strome fliessen gelassen. Der Kolbeninhalt erwärmte sich auf beiläufig 40^0. Zum Schlusse wurde die vollständige Zersetzung der Diazoverbindung durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. — Aus dem Kolben wurde das Cyanid direkt mit Wasserdampf abgetrieben.

Die Ausbeute betrug 45 gr., das entspricht 48.5 % der theoretischen Menge.

Dieses



m. Cyantoluol
m. Tolunitril

[1]) Privatmittheilung Nöltings. [2]) Ann. 272—141.

wurde zwar schon von Landolt[1]) gelegentlich seiner Versuche, durch Entschwefeln der Senföle mittels metallischem Kupfer Nitrile darzustellen, erwähnt, jedoch weder isoliert noch analysiert.

Es ist in reinem Zustande eine rothbraune Flüssigkeit von starkem Blausäuregeruche, die bei —8° zu krystallinischen Flocken erstarrt und bei + 2° wieder schmilzt, ist in Alkohol-Aether leicht, und etwas in Wasser löslich.

0.1459 gr. Substanz gab 0.4387 gr. CO_2 und 0.081 gr. H_2O
0.0963 » » » bei 22.5° C und 745 $^{m}/_{m}$ 10.3 cc. feuchten Stickstoff.

	Berechnet für:		*Gefunden*:
C_8	96	82.05 %	82.01 %
H_7	7	5.98 %	6.16 %
N	14	11.97 %	11.84 %
	117	100.00	

Da dessen bekannte o. und p. Modificationen äusserst schwer verseifbar sind, so war ein solches auch vom m-Nitril vorauszusehen. Statt des langwierigen Weges mit concentrierter Schwefelsäure wählte ich amylalkoholisches Kali.

40 gr. Nitril wurden mit 30 gr. Aetzkali (= $1^1/_2$ mol.), in der vierfachen Gewichtsmenge Amylalkohol gelöst, achtundvierzig Stunden in der Kupferblase zum Sieden erhalten. Nach dem Abtreiben des Amylalkohols mit Wasserdampf blieb ein widerlich riechender, brauner Rückstand, der mit Aether durchgeschüttelt wurde; den ätherischen Extract unterzog ich nochmals durch vierundzwanzig Stunden der Verseifung. Das so erhaltene m. toluylsaure Kalium befreite ich durch Schütteln mit Aether von allen organischen Verunreinigungen; es ergab nach wiederholtem Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus alkoholischem Wasser 18.5 gr. reine m. Toluylsäure.

Die m. Toluylsäure krystallisiert aus Wasser und Alkohol in feinen Nadeln, die bei 111.5—112° — das wäre um einen Grad höher als die Jacobsen'sche Angabe[2]) — schmolzen.

[1]) Ber. 8—718. [2]) Ber. 14—2349.

16 gr. m. Toluylsäure und 15 gr. Valeriansäure wurden auf der früher angegebenen Weise in das Gemisch der Calciumsalze übergeführt und diese unter denselben Bedingungen, wie beim o-Keton destilliert. — Nachdem reichlich weisse Dämpfe entströmt waren, gieng eine relativ bedeutende Menge eines rothen Öles über. Dieses zeigte bei der fractionierten Destillation unter 200° etwas Valeron; zwischen 245°—265° giengen mit einer kleinen Siedepunktverzögerung bei 258—260° zwei Gramm eines schwach gelben, penetrant riechenden Öles über, welches sich bei längerem Stehen an der Luft röthete.

Analyse der Fraction von 245°—265°.

a. 0.1292 gr. Substanz gab 0.3789 gr. CO_2 und 0.1076 gr. H_2O
b. 0.1408 » » » 0.4135 gr. CO_2 und 0.1181 gr. H_2O

Berechnet für:						*Gefunden:*	
Valeron			*m. Keton*			*a*	*b*
C_9	108	76.05 %	C_{12}	144	81.82 %	79.98 %	80.09 %
H_{18}	18	12.68 %	H_{16}	16	9.09 %	9.25 %	9.32 %
O	16	11.27 %	O	16	9.09 %		
	142	100.00		176	100.00		

Das Keton war nach dem Ergebniss der Analysen zu urtheilen wahrscheinlich noch mit etwas Valeron verunreinigt.

Im Halse der Vorlage hatten sich ganz kleine Mengen eines festen Körpers abgesetzt, welche Methylanthracen gewesen sein dürften.

Die Ausbeuten stellten sich wie folgt:

18.2 % der theoretisch zu erwartenden Menge an m. Toluylsäure
1.5 % » » » » » » m. Keton

auf das in Arbeit genommene m. Toluidin bezogen, und 1.5 % der theoretisch zu erwartenden Menge an m. Keton auf die verwendete m. Toluylsäure bezogen.

Der geringen Mengen wegen konnte ein Nitrokörper des Valeryl-o-toluols natürlich nicht isoliert werden. Immerhin zeigte das Keton beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure eine weitaus grössere Beständigkeit, als seine beiden Stellungsisomeren.

Mit 100 procentiger Salpetersäure liess es sich ohne Entwicklung rother Dämpfe in der Wärme behandeln, ja sogar im Falle der Anwendung eines energischen Nitriergemisches konnte man nach vorsichtigem Eintragen auf dem Wasserbade erwärmen, und verrieth ein erst nach und nach auftretender Buttersäuregeruch die allmälig eintretende Oxydation. Beim Eintragen des Ketons in das Nitriergemisch fand plötzliche Oxydation statt.

In allen Fällen konnte nicht der geringste Geruch von Moschus wahrgenommen werden.

Es war hiemit klargelegt, dass alle Nitrokörper, in welchen die Isobutylgruppe nicht direkt, sondern durch Vermittlung der Carbonylgruppe an den Benzolkern geknüpft ist, dieses von Baur entdeckten Characteristikon entbehrten.

CH_3

$C(CH_3)_3$

$COCH_2\,CH_3$

Butyl-p.-tolylaethylketon
Propionylbutyl-p.-toluol

Zu mit Schwefelkohlenstoff überschichteten 100 gr. Aluminiumchlorid wurde das Gemisch von Propronylchlorid vom Siedepunkt 78° 93 gr. (= 1 mol) und 296 (= 2 mol) Tertiärbutyltoluol Siedepunkt 202° langsam fliessen gelassen. Die Reaction verlief lebhaft, das gebildete Rohketon konnte zur Trennung von überschüssigem Butyltoluol leider nicht mit

Wasserdampf behandelt werden, es wurde deshalb die rothe Flüssigkeit mit Soda und Wasser gut geschüttelt, getrocknet und zuerst der Destillation im Vacuum, dann wiederholter Fractionierung unter gewöhnlichem Drucke unterworfen. So gelingt es alles Butyltoluol, allerdings mit Verlusten an Keton zu beseitigen. Die Ausbeute betrug 56 gr. d. i. 38 % der theoretischen Menge.

Das gereinigte Keton ist eine farblose, klare Flüssigkeit mit an Butyltoluol erinnerndem Geruch, siedet bei 271 - 273° (uncorr.). Auf - 3° abgekühlt, erstarrt es zu krystallinischen Warzen und in grösserer Menge zu einer festen Masse mit kleinen Krystallaggregaten, welche bei 10° wieder schmelzen. 0.1482 gr. Substanz gab 0.4455 gr. CO_2 und 0.1306 gr. H_2O

	Berechnet für:		*Gefunden:*
C_{14}	168	82.35 %	81.98 %
H_{20}	20	9.81 %	10.24 %
O	16	7.84 %	
	204	100.00 .	

Es ist unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und löslich in Alkohol und Aether. Mit Schwefelsäure färbt es sich unter Wärmeströmung gelb. Über Chlorzink gekocht, verändert es seine Farbe und seinen Siedepunkt nicht.

Durch Salpetersäure lässt es sich nicht zu Butyltoluylsäure oxydieren. Sowohl Salpetersäure vom spec. Gew. 1.37, die ich bei allen Ketonen mit Vortheil zur Oxydation verwendete, noch concentrierte Salpetersäure 60° B., noch 100-procentige führten zu einem in diesem Sinne günstigen Resultat. Stets sublimierten nach tagelangem Kochen lange, weisse Nadeln am Halse des Kühlers hinauf, welche sich als das nachher zu beschreibende Nitroketon erwiesen.

Nach Brückner's Vorschlag wurden 3 gr. Keton der Behandlung mit 30 gr. Salpetersäure 60° B im geschlossenen Rohre unterzogen: es wurde zwölf Stunden auf 140° erhitzt und zur Beseitigung des Druckes alle vier Stunden geöffnet. Der Röhreninhalt in Wasser gegossen und das klebrige, sich ausscheidende Öl mit Soda digeriert, bildete kein Natriumsalz.

Mit Phosphorpentachlorid reagiert das Keton in Kälte gut. Dieses chlorierte Substitutionsproduct wird von Salpetersäure 1.37 ziemlich energisch angegriffen. Nach 48stündigem Kochen am Sandbade blieb ein dunkelgelbes, eigenartig riechendes, chlorfreies Öl zurück, das in Soda leicht löslich und stickstoffhaltig war.

$$C_6H \begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \\ CO\,C_2H_5 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}$$

Aethyl-dinitrobutyl-p-tolylketon
Propionyldinitrobutyltoluol

20 gr. des Ketons wurden mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt unter guter Kühlung in das auf die sechsfache der theoretisch zur Bildung eines Trinitroderivates nöthigen Menge 100 prozentiger Salpetersäure eingetragen und das ganze noch eine Stunde in der Kälte sich selbst überlassen. Auf Eis gegossen schied sich bei Anwendung der theoretischen Menge Salpetersäure ein Öl, in unserem Falle ein fester Körper in rein weissen Flocken ab. Nitriert man mit der dreifachen auf Trinitroderivat berechneten Menge des mehrfach erwähnten Nitriergemisches, nachdem das Keton vorher im dreifachen Gewichte concentrierter Schwefelsäure gelöst wurde, so scheiden sich schon während des Eintragens der Salpeter-Schwefelsäure krystallisierte Nädelchen ab. In allen Fällen der beschriebenen Nitrierungen zeigte der mit Soda ausgekochte und aus Alkohol krystallisierte Nitrokörper einen intensiven Moschusgeruch, welcher jedoch nach dem Kochen mit Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisieren vollkommen entfernt werden konnte. Es waren wahrscheinlich Spuren Trinitrobutyltoluol gebildet worden.

Das Propionyldinitrobutyltoluol ist in reinem Zustand ein ganz geruchloser Körper, welcher aus Alkohol in prachtvollen, bis zu fünf Centimeter langen, weissen, bei 174° schmelzenden

Nadeln krystallisiert, aus Eisessig in kleineren Aggregaten. Es ist in allen Lösungsmitteln löslich, in Schwefelsäure ohne Färbung.

a. 0.2118 gr. Substanz gab 0.4451 gr. CO_2 und 0.1207 gr. H_2O

b. 0.2551 » » » bei 739 $^{m}/_{m}$ und 14.5° C 22.3 cc. feuchten Stickstoff.

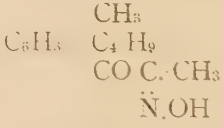
c. 0.2063 gr. Substanz gab bei 22° C und 745 $^{m}/_{m}$ 18.7 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für:					*Gefunden:*		
					a	*b*	*c*
C_{14}	168	67.47%	C_{14} 168	57.15%	57.31%		
H_{19}	19	7.63%	H_{18} 18	6.12%	6.33%		
N	14	5.62%	N_2 28	9.52%		9.96%	10.06%
O_3	48	19.28%	O_5 80	27.21%			
	249	100.00	294	100.00			

Beim Reiben in der Achatschaale zeigte das nitrierte Keton pyroelectrische Eigenschaften.

Durch weiteres Behandeln mit starkem Salpeter-Schwefelsäuregemisch konnte kein anderes Nitroproduct erzielt werden.

Der Oxydation mit Salpetersäure setzte es selbst nach sechstägigem Kochen den gleichen Widerstand, wie das Keton entgegen.



Isonitrosopropionyl-p-butyltoluol

Da Versuche zur Darstellung von Isonitrosobutyryl- und Valeryltoluol stets zu p. Toluylsäure führten, so unterzog ich das Aethyl p. butyltolylketon in der Absicht, auf diesem Wege zu der durch Oxydation nicht erhältlichen butylierten p. Toluylsäure zu gelangen, der gleichen Reaction,

In zwei Parallelversuchen wurden verwendet: 5 gr. Keton, 2.9 gr. Amylnitrit, 0.6 gr. Natrium in 15 gr. absolutem Alkohol gelöst und zwar wurde in der einen Portion der Claisen'schen Vorschrift entsprechend zuerst das Amylnitrit, in der anderen zuerst das Natriumalkoholat zum Keton zugesetzt, und dann bei guter Kühlung das zweite Reagens langsam eingetropft, die Kolben fest verschlossen unter den gleichen Bedingungen sechs Tage sich selbst überlassen. Als sich auch dann noch nichts aus der rothen Lösung abscheiden wollte, öffnete ich die Kolben, setzte Wasser zu und säuerte die Emulsion mit Essigsäure schwach an. In beiden Fällen schied sich auf der Oberfläche ein rothgelbes Öl ab, welches nach eintägigem Stehen oder nach zweimaligem Aufkochen mit Wasser sofort zu einem krystallinischen Brei erstarrte. Am Thonteller von anhaftendem Öl befreit, hinterblieb ein schöner, weisser Körper, welcher aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisierte, die in beiden Versuchen bei 155° schmolzen.

a. 0.2642 gr. Substanz gab bei 741 $^{m}/_{m}$ und 18° C 16 cc. feuchten Stickstoff.

b. 0.2538 gr. Substanz gab bei 741.5 $^{m}/_{m}$ und 15.5° C 14.2 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	*Gefunden*:	
$C_{14}H_{19}NO_2$	*a*	*b*
6.01 % N	6.81 %	6.37 %

Das Isonitrosoketon löst sich in Natronlauge und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe, wird daraus durch Eisessigsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, es ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr, und löst sich ohne heftiger Reaction in Acetylchlorid mit gelber Farbe. —

Butyltolylphenylketon
Benzoyl-butyltoluol

Da es hier nicht so sehr auf vollkommene Ausnützung des Säurechlorides, als vielmehr des Butyltoluols ankam, so arbeitete ich in folgenden Verhältnissen:

Ein Gemisch von 100 gr. (= 1 mol.) Butyltoluol und 142 gr. (= 1½ mol.) Benzoylchlorid wurde mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, langsam auf mit Schwefelkohlenstoff überschichtete 70 gr. Aluminiumchlorid fliessen gelassen, dann noch 40 gr. Aluminiumchlorid eingetragen und zur Beendigung der Reaction auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Der Kolbeninhalt hatte eine grüne Farbe angenommen. Die Ölschichte wurde zur leichteren Trennung von Aluminiumhydroxyd und Wasser mit Aether verdünnt, abgezogen und das überschüssige Butyltoluol und die Benzoësäure mit Wasserdampf abgetrieben. Das Rohketon schüttelte ich zur Entfernung der letzten Reste von Verunreinigungen mit Soda und unterzog es der fractionierten Destillation.

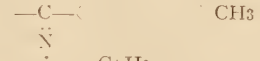
Es gelang so leicht 74 gr. eines bei 28 $^{m}/_{m}$ Druck constant zwischen 217°—218,5° siedenden Öles zu isolieren. Das entspricht einer Ausbeute von 44 % der theoretischen Menge.

In reinem Zustande stellt das Keton ein farbloses, äusserst dickflüssiges Öl dar, es siedet jedoch im Vacuum derart heftig, dass stets kleine Partikelchen des Öles mitgerissen wurden, welche dem Destillat eine schwachgelbe Farbe verliehen. Unter gewöhnlichem Druck siedet es weit ober 360° glatt und ohne erhebliche Zersetzung.

0.1766 gr. Substanz gab 0.5540 gr. CO_2 und 0.1251 gr. H_2O.

	Berechnet für:		*Gefunden:*
C_{18}	216	85.71	85.56 %
H_{20}	20	7.93	7.87 %
O	16	6.36	
	252	100.00	

Bis auf —12° abgekühlt wurde die Consistenz des Ketons zwar noch sympöser, aber es konnte nicht zum Erstarren gebracht werden.



Butyltolylphenylketoxim

lässt sich nach Auwers leicht darstellen. Der mit Wasser gefällte, weisse Niederschlag des Oxims scheidet sich zum Unterschied von den fettaromatischen Ketonen sofort als ein schöner, weisser Körper ab. Aus den Mutterlaugen konnte durch Ansäuren nichts weiter gefällt werden.

Das Oxim krystallisiert sofort in kleinen, weissen Prismen aus Alkohol, die den Schmelzpunkt bei 127° zeigten. Es löst sich in Natronlauge, theilweise in verdünnter Salzsäure.

0.2453 gr. Substanz gab bei 17° C und 741 $^{m}/_{m}$ 12.1 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für:		*Gefunden:*
C_{18} H_{21} N O	5.24 % N	5.58 %

Trinitrobutyltolylphenylketon.

20 gr. Keton wurden in die dreifache auf Trinitroderivat berechnete Menge eines Nitriergemisches, bestehend aus vier Theilen rauchender 35 %iger Schwefelsäure und 1 Theil Sal-

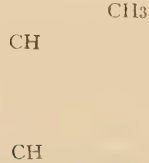
petersäure 66° B. unter Kühlung eingetragen, das ganze hernach vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Als die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers begann, wurde in Wasser gegossen und das gebildete Nitroproduct aus Alkohol umkrystallisiert.

Es bildete so einen weissen, an der Luft nach und nach gelb anlaufenden Körper, der aus Alkohol in kleinen Aggregaten, aus Eisessig etwas besser krystallisiert. Trotz wiederholten Umkrystallisierens konnte ich keinen glatten Schmelzpunkt erzielen, derselbe bewegte sich stets zwischen 165° bis 169°.

0.1793 gr. Substanz gab bei 17° und 743 $^{m}/_{m}$ 17.7 cc. feuchten Stickstoff.

Berechnet für:			*Gefunden*:
$C_{18}H_{18}N_2O_5$	$C_{18}H_{17}N_3O_7$	$C_{18}H_{16}N_4O_9$	
8.18 % N	10.85 % N	12.96 % N	11.19 %

Über die Constitution dieses Nitrokörpers lässt sich um so weniger etwas bestimmtes sagen, als der von mir im Falle der beiden Butyltolylketone angenommene Eingang der Carbonylgruppe in p. Stellung zur Methylgruppe wahrscheinlich, aber keinesfalls erwiesen ist.



α Methylanthracen

Der bei der Destillation des o. toluylsauren und valeriansauren Calciums auftretende gelbe, feste Körper, worin ich

Di-o-tolylketon vermuthete, veranlasste mich, die Destillation von o. toluylsaurem Calcium allein zu untersuchen.

50 gr. Kahlbaum'sche o-Toluylsäure wurde nach früher angegebener Weise in das Calciumsalz übergeführt und aus dem Bleibade destilliert. Es gieng ein halb festes, halb flüssiges rothes Öl über, am Halse des Kolbens und der Vorlage setzten sich gelbe Kryställchen und zahlreiche Wassertropfen – obwohl das Calciumsalz vor der Destillation durch zwei Stunden bei 140° getrocknet wurde — ab. Es wurden alle Destillationsproducte sorgfältig mit Aether gesammelt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; wobei ein schwer flüchtiger Körper übergieng, der sich im Kühlrohr absetzte. Derselbe zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt bei 208°—210°. Die Ausbeute betrug 1.1 gr.

a. 0.0917 gr. Substanz gab 0.0486 gr. H_2O (CO_2 verloren)
b. 0.1507 » » » 0.5204 gr. CO_2 und 0.0796 gr. H_2O

	Berechnet für:				*Gefunden:*	
					a	*b*
C_{14} 168	94.38%	C_{15} 180	93.75%	C_{16} 192	93.20%	94.18
H_{10} 10	5.62%	H_{12} 12	6.25%	H_{14} 14	6.80%	5.89 5.86
178	100.00	192	100.00	206	100.00	

Molekulare Mengen meines Anthracenderivates, auf Methylanthracen berechnet, und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung gemengt und auf beiläufig 50° erwärmt gaben eine in der Kälte strahlig auskrystallisierende, rothe Doppelverbindung, welche zwar nicht glatt, aber doch zwischen 115° –120° gänzlich schmolz.

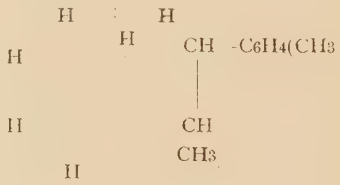
Nun stellten Graebe und Liebermann[1]) für die Pikrinsäuredoppelverbindung des Anthracens den exacten Schmelzpunkt bei 138° auf, andererseits gibt Oudemans[2]) für die Pikrinsäureverbindung des durch Destillation der Podocarpinsäure mit Zinkstaub gefundenen Methanthracens den Schmelzpunkt 117° an.

[1]) Ann. supl. 7–297. [2]) Jour. f. pract. Chem. 9–416.

Ich glaube daher, in dem durch Destillation des o. toluylsauren Calciums erhaltenen Producte α Methylanthracen zu haben, obwohl die Analysen besser für Anthracen stimmende Resultate gaben, umsomehr als ja eine derartige Condensation von in o. Stellung zur Carbonylgruppe methylierten Ketonen zu Anthracenderivaten, wie bereits im theoretischen Theile betont, schon beobachtet wurden und Elbs und Larsen in dem Falle des p. Xylols auch keine Methylabspaltung bemerkten.

Graebe und Juillard[1]) glaubten dieses α-Methylanthracen beim Durchleiten von α-Methylanthracenhexahydrür durch glühende Röhren erhalten zu haben. Sie geben für dasselbe den Schmelzpunkt 195° an, mit dem Bemerken, dass derselbe in Folge der geringen Mengen nicht scharf erhalten werden konnte.

Kraemer und Spilker stellten durch Leiten des von ihnen entdeckten Condensationsproductes aus m. oder p. Xylol mit Styrol durch glühende Röhren ein Methylanthracen vom Schmelzpunkte 207° dar. Die Reaction verläuft nach ihrer Auffassung nach beifolgendem Schema



unter Abspaltung von Methan und zwei Wasserstoffen. Es könnte hienach das m. Xylol zwei verschiedene Methylanthracene, ein α und ein β Derivat liefern. Die Verfasser sprechen keine Vermuthung aus, welches das erhaltene vom Schmelzpunkt 207° sei.

Versuche mit o. Xylol, welches zweifellos α-Methylanthracen gegeben hätte, haben sie nicht publiciert,

[1]) Ann. 242–257.

Das α-Methylanthracen krystallisiert aus Alkohol, Eisessig oder Pyridin in gelben Blättchen mit charakteristischem Kohlenwasserstoffgeruch, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und sublimiert keine Pikrinsäureverbindung.

$$C_{15}H_{12}+C_6H_2\begin{matrix}OH\\(NO_2)_3\end{matrix}$$

krystallisiert in rothen Strahlen und wird nicht durch Alkohol, wohl aber durch Wasser zersetzt.

ZUSAMMENSTELLUNG

der

vorgehend beschriebenen Verbindungen.

	Sp. (uncorr.)	Erstarrgs. Pkt.	Sm.
$CH_3C_6H_4.CO.CH_2CH_2.CH_3$			
n. Propyl p. tolyl Keton	245—246	7·5	12°
$CH_3.C_6H_4CCl_2CH_2.CH_2.CH_3$			
n. Propyl p. tolylketonchlorid	»	»	»
$CH_3\,C_6H_4C(N.OH)CH_2.CH_2.CH_3$			
n. Propyl p. tolylketoxim	»	»	»
$CH_3.\,C_6\,H_4\,NH\,CO\,CH_2\,CH_2\,CH_3$			
Butyryl p. toluid	»	»	74·5
$CH_3\,C_6H_3\,NO_2\,COCH_2\,CH_2\,CH_3$			
n. Propyl o. nitro p. tolylketon	»	»	72·5 -75
$CH_3\,C_6H_4\,CO.\,CH(CH_3)_2$			
Iso Propyl p. tolylketon	236 -237	»	»
$CH_3.\,C_6H_4\,C(NOH)CH(CH_3)_2$			
i. Propyl p. tolylketoxim	»	»	90 & 57 -59
$CH_3\,C_6H_4\,NH\,CO\,CH(CH_3)_2$			
i. Butyryl p. toluid	»	»	106 -107
$CH_3.\,C_6H_3\,NO_2\,COCH(CH_3)_2$			
i. Propyl o. nitro p. tolylketon	»	»	47°
$CH_3.\,C_6H_4\,COCH_2\,CH(CH_3)_2$			
i. Butyl p. tolylketon	253 254	»	
$CH_3.\,C_6H_4\,C(NOH)\,CH_2\,CH(CH_3)_2$			
i. Butyl p. tolylketoxim	»	»	63 -64

	Sp. (uncorr.)	Erstarrgs. Pkt.	Sm.
$^{1}CH_3.C_6H_4^{4}NH\,CO\,CH_2.CH(CH_3)_2$			
i. Valeryl p. toluid	»	»	108°
$^{1}CH_3\,C_6H_3\,^{2}NO_2\,^{3}COCH_2.\,CH(CH_3)_2$			
i. Butyl o. nitro p. tolylketon	»	»	52°
$^{1}CH_3\,C_6H_4\,^{2}COCH_2.\,CH(CH_3)_2$			
i. Butyl o tolylketon	248–250	»	»
$^{1}CH_3.\,C_6H_3\,^{?}NO_2\,^{2}COCH_2\,CH(CH_3)_2$			
i. Butyl nitro o. tolylketon	»	»	»
$^{1}CH_3.\,C_6H_4\,^{3}COCH_2\,CH(CH_3)_2$			
i. Butyl m. tolylketon	258–260(?)	»	»
$^{1}CH^3.\,C_6H_4\,^{3}CN$			
m Tolunitril	»	–8°	2°
$^{1}CH_3\,C_6H_3(^{3}C_4H_9)\,^{?}COC_2\,H_5$			
t. Butyl tolyl aethylketon	271–273	–3	19°
$^{1}CH_3.\,C_6H(^{3}C_4H_9)(^{?}NO_2)_2\,^{?}COC_2\,H_5$			
Aethyl dinitrobutyltolylketon	»	»	174
$^{1}CH_3\,C_6H_3\,(^{3}C_4H_9)\,CO.C(NOH)\,CH_3$			
Isonitrosopropionylbutyltoluol	»	»	155
$CH_3\,C_6H_3\,(C_4H_9)\,CO.\,C_6H_5$			
t. Butyltolylphenylketon	217–218·5 bei 28 mm Druck	»	»
$CH_3\,C_6H_3\,(C_4\,H_9)\,C\,(NOH)\,C_6H_5$			
t. Butyltolylphenylketoxim	»	»	127
Trinitrobutyltolylphenylketon	»	»	165–169
$C_{15}\,H_{12}$			
α Methylanthracen			208–210